Chemical Principles

Third Edition

Richard E. Dickerson
California Institute of Technology

Harry B. Gray
California Institute of Technology

Gilbert P. Haight, Jr.
University of Illinois

The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.
Menlo Park, California · Reading, Massachusetts
London · Amsterdam · Don Mills, Ontario · Sydney

Р. Дикерсон
Г. Грей
Дж. Хейт

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

В 2-х томах

1

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

Издательство «Мир»
Москва 1982

ББК 24.1
Д45
УДК 546

Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.

Д45

Основные законы химии: В 2-х томах. Пер. с англ.– М.: Мир, 1982. 652 с., ил. Т. 1.

Учебное пособие к изучению основных законов и представлений общей химии. Авторы – известные американские ученые и педагоги, перу которых принадлежат и другие, снискавшие уже популярность учебные пособия. Главное внимание в данном издании уделено современным теоретическим представлениям, меньше традиционной описательной химии. В русском издании книга выходит в двух томах.

В т. 1 вошли два учебных цикла. В первом вводятся основные понятия и качественные представления химии, во втором рассмотрено строение атома, периодический закон, химическое строение и связь.

Пособие предназначено для студентов и преподавателей общей химии в химических техникумах и вузах (главным образом педагогических и университетах); может быть использовано учащимися старших классов средней школы при подготовке к поступлению в вуз.

Л $\frac{20501\text{-}083}{041\,(01)\text{-}82}$ 83-82, ч. 1 1801000000 ББК 24.1
540

Редакция литературы по химии

© 1979 by The Benjamin/Cummings Publ., Inc.
© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

От переводчика

Советский читатель получает новую, весьма оригинальную переводную книгу по общей химии. Это учебное пособие по вводному курсу химии, написанное известными американскими учеными и опытными педагогами. Перу этих авторов принадлежат многие другие, ставшие уже популярными книги (в том числе переведенная на русский язык книга Г. Грея «Электроны и химическая связь»)*.

Подобно получившему у нас большую известность переводному учебнику химии для средней школы под общей редакцией Г. Сиборга**, книга Дикерсона, Грея и Хейта является составной частью целой методической системы – пособий для преподавателей и студентов, лабораторного практикума, задачника и экзаменационного вопросника (подробнее об этом см. в предисловии авторов). Она последовательно совершенствовалась в процессе нескольких переизданий и, судя по всему, успела получить заслуженное признание в США. Новое, 3-е издание этого учебника, фундаментально переработанное с учетом широкого обсуждения и рецензирования, на наш взгляд, представляет несомненный интерес для советского читателя.

В ряду наиболее значительных зарубежных изданий по общей химии, переведенных на русский язык, данная книга занимает особое положение. В целом по научному уровню она гораздо выше школьной «Химии» Сиборга, а по широте охвата проблем уступает лишь «Химии XX века» Роута*** и «Современной общей химии» Дж. Кемпбела****. Правда, последние представляют собой скорее не учебники, а своеобразные энциклопедии для химиков, уже окончивших высшие учебные заведения. Если же сопоставить данное издание, например, с «Общей химией» Слейбо и Персонса*****, то видно, что оно отличается бо́льшим упором на разъяснение теоретических основ, а не на подробное изложение описательной химии. Собственно, этим и объясняется название «Основные законы химии» (в оригинале Chemical Principles дословно «Химические принципы»).

Но особенность рассматриваемой книги еще и в том, что она сама написана как бы на нескольких уровнях и по замыслу авторов может использоваться как учебное пособие к курсам разной сложности. Скажем, первая

---

* *Грей Г.* Электроны и химическая связь: Пер. с англ.– М.: Мир, 1967.

** Химия. Курс для средней школы: Пер. с англ.– М.: Мир, 1967 и 1972. См. также: Химия. Пособие для преподавателей средней школы. В 2-х томах. Пер. с англ.– М.: Мир, 1973; Химия. Лабораторный практикум для средней школы. Пер. с англ. М.: Мир, 1973.

*** *Роут Дж.* Химия XX века: Пер. с англ.– М.: Мир, 1966.

**** *Кемпбел Дж.* Современная общая химия: В 3-х томах. Пер. с англ.– М.: Мир, 1975.

***** *Слейбо У., Персонс Т.* Общая химия: Пер. с англ.– М.: Мир, 1980.

половина книги охватывает темы, вполне доступные даже для учащихся старших классов средней школы, а вторая рассчитана явно на студентов, причем наиболее сложные вопросы предназначены для факультативного изучения. Мы не останавливаемся здесь на разборе всего содержания книги и построения учебных программ на ее основе, так как это подробно сделано в авторском предисловии и методическом пособии для преподавателей*, которое по согласованию с фирмой включено в русское издание. Хотелось бы лишь отметить наиболее важные, на наш взгляд, достоинства этой необычной книги.

Книга всесторонне и доходчиво, а самое главное методологически правильно знакомит с теорией химической связи и результатами ее применения к описанию строения и свойств соединений различных классов. Сначала изложены доквантовые идеи Дж. Льюиса о валентных (льюисовых) структурах и показано, что уже на основе представлений об обобществлении электронных пар и простого правила октета при помощи логических рассуждений о кратности связей и формальных зарядах на атомах удается без сложных математических выкладок, как говорится «на пальцах», объяснить строение и свойства многих молекул. По существу, с этого начинается ознакомление с пронизывающими всю современную химию воззрениями и терминами одного из двух основных подходов в квантовой теории химического строения метода валентных связей (ВС). К сожалению, несмотря на простоту и интуитивную привлекательность этих представлений, метод ВС очень сложен в вычислительном отношении и не позволяет на качественном уровне решать вопрос об энергетике электронных состояний молекул, без чего нельзя судить о их строении. Поэтому далее квантовая теория химической связи излагается, в основном, в рамках другого подхода – метода молекулярных орбиталей (МО). На примере двухатомных молекул вводятся важнейшие представления теории МО: об орбитальном перекрывании и энергетических уровнях МО, их связывающем характере и узловых свойствах, а также о симметрии МО. Все это завершается построением обобщенных диаграмм МО для гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул и обсуждением с их помощью строения и свойств многих конкретных систем; попутно выясняется, что некоторые свойства молекул (например, магнитные) удается объяснить только на основе квантовой теории МО. Далее теория МО применяется к многоатомным молекулам, причем в одних случаях это делается в терминах локализованных МО (сходных с представлениями о направленных связях метода ВС) и для их конструирования вводится гибридизация атомных орбиталей, а в других – приходится обращаться к делокализованным МО. Обсуждение всех этих вопросов завершается интересно написанным разделом о возможностях молекулярной спектроскопии при установлении строения соединений: здесь поясняются принципы колебательной спектро-

---

* *Chastain B. B.*, Instructor's Guide for Chemical Principles by Dickerson R. E., Gray H. B., Haight G. P., W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1979.

скопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света, а также электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Проблема взаимосвязи структуры и свойств вещества затрагивается в книге еще не раз: так, для описания кристаллов используются соответственно их структурным особенностям зонная теория или теория вандерваальсовых сил, а для объяснения своеобразия координационных соединений последовательно применяются разные подходы: электростатическая модель ионной связи, метод ВС (или локализованных МО), теория кристаллического поля и, наконец, теория поля лигандов (или делокализованных МО). Таким образом, читатель получает возможность ознакомиться с проблемами химической связи на самых разных уровнях – от доквантового до современного.

Много места в книге отведено кислотно-основным равновесиям и теории кислот и оснований. Однако в соответствии с многоступенчатым характером изложения весь этот материал подан не как обычно – одной и не всегда легко усвояемой порцией, а увязан с другими, подчас далеко отстоящими в тексте темами. Например, вводя представления об электролитической диссоциации растворов, авторы ограничиваются определениями кислот и оснований по Аррениусу. Далее в связи с обсуждением кислотно-основных равновесий в растворах приводятся более общие определения Бренстеда и Лаури. И только после ознакомления с льюисовыми структурами молекул даются наиболее общие определения кислот и оснований по Льюису. Сложные проблемы расчета кислотно-осиовных равиовесий вообще выиесены в отдельное приложение.

Не меньше внимания уделено в книге термодииамике и термохимии. Особеиио удачеи, иа наш взгляд, раздел, посвященный эиергии связи, где описан способ вычисления энтальпии образования многоатомиых молекул как суммы энергий локализованных связей и вместе с тем показано, что отклонения от этой аддитивной схемы позволяют обиаруживать непримеиимость простой модели локализованных связей к описанию молекул с напряжеиной структурой или с делокализацией электронов. При обсуждении движущей силы реакции дан глубокий анализ роли энтропийного фактора и его влияния на температурную зависимость константы равиовесия.

Оригинально и увлекательно нанисана большая глава об особой роли углерода в химии. Традициониому изложению осиов органической химии и начал биохимии предшествует рассмотреиие уникальной способиости углерода к образованию бескоиечного множества устойчивых структур; вместе с тем показано, что даже ближайшие к углероду элемеиты в периодической системе не обладают такими свойствами. Авторы интересно рассказывают о строении и механизме действия фермеитов. Но особеино увлекателен (хотя и не прост) матсриал об эволюции усвоения эиергии живыми системами (от анаэробной ферментации к фотосиитезу и далее к кислородному дыхаиию).

К числу наиболее удачиых мест книги следует отнести и главу, посвященную кинетике и механизмам реакции, а также раздел по ядериой хи-

мии, в котором рассказывается о поиске острова устойчивости при попытках получения новых искусственных сверхтяжелых элементов и об особенностях строения периодической системы в 7-м и 8-м периодах.

Особого внимания заслуживает исторический аспект книги. Помимо специальной главы, знакомящей с установлением законов сохранения и атомно-молекулярной теории, в книге имеется ряд послесловий к отдельным главам, где рассказывается о некоторых выдающихся химиках прошлого и на примере их деятельности показаны сложные пути развития науки и та роль, которую играют в этом процессе личность ученого, его взаимоотношения с коллегами и обществом. Эти исторические разделы книги в целом интересны, хотя мы не во всем разделяем мнение авторов о процессе развития науки и о роли в ней отдельных ученых.

В целом авторы успешно справились с задачей изложения основных законов общей химии. Четкое и глубокое объяснение разнообразных и подчас нелегких для восприятия проблем подкрепляется множеством хорошо выполненных рисунков и типовыми примерами. Вопросы для самоконтроля и многочисленные задачи помогут прочному усвоению материала.

Все сказанное позволяет надеяться, что книга будет иметь успех у советского читателя как учебное пособие по общей химии.

Е. Розенберг

Предисловие

Третье издание данной книги, как и первые два, должно служить университетским курсом общей химии, который позволит дать общее представление о ней студентам нехимических специальностей или заложить прочную основу для последующего изучения химии на старших курсах факультетов с химическим уклоном. Поэтому в нее входит несколько обзорных глав, предназначенных для ознакомления с различными областями химии, включая неорганическую, ядерную и органическую, а также биохимию, причем всюду делается попытка затронуть исторический аспект науки. Одновременно уделяется внимание и количественным аспектам химии в той мере, которая согласуется с их значением, и такой форме, которая может облегчить их развитие в последующих курсах.

Впервые после первого издания книги в 1969 г. она подверглась полному пересмотру. Авторы вновь продумали и перепланировали весь материал, особенно первые 13 глав, пытаясь сделать книгу более совершенным учебным пособием, но при этом не лишить ее тех особенностей, которые принесли успех предыдущим изданиям. Исторические экскурсы и «лирические отступления», делающие изучение предмета более привлекательным, были сохранены, но теперь они отделены от фактического материала, обязательного для усвоения студентами.

Изменения в третьем издании

Основной материал первых шести глав перестроен и преподносится в более логической и легче усвояемой последовательности. Хотя эти главы формально не отделены от остальной части книги, в действительности они составляют единый учебный цикл, где вводятся качественные представления химии: об атомах и молях, стехиометрии, теплоте реакций, газовых законах и молекулярно-кинетической теории, химическом равновесии и кислотно-основном равновесии. Эти главы были вновь продуманы и переписаны одним из авторов как единое целое, с включением большего числа примеров и упражнений, которые даются в конце каждой главы. Представление о моле, правила составления химических уравнений и общие представления о стехиометрии теперь вводятся в первых двух главах, что позволяет студентам своевременно подготовиться к проведению лабораторных работ. В то же время стехиометрия, которая может показаться одним из скучнейших разделов химии, а также понятие о теплоте реакций представлены как иллюстрации к одному из важнейших физических принципов – закону сохранения массы и энергии. Длинная, но важная глава о химическом равновесии разбита на две более короткие главы: одна из них посвящена законам химического равновесия, другая – кислотно-основным равновесиям в водных растворах. Можно надеяться, что первые пять глав позволят студентам прочно усвоить основные термины и способы решения задач, без которых немыслимо дальнейшее изучение химии. После столь солидного ознакомления с важнейшими понятиями дается не-

большая передышка – в гл. 6 рассказывается история накопления и развития положений, изложенных в первых пяти главах.

Гл. 7–14 образуют второй учебный цикл со следующими темами: строение атома и периодический закон, химическое строение и связь. Эти главы также тщательно пересмотрены и написаны заново как единое целое одним автором, в результате чего текст книги в третьем издании стал более однородным. В соответствии с пожеланиями преподавателей, пользовавшихся в своей работе прежними изданиями книги, материал, касающийся периодических закономерностей и неорганических окислительно-восстановительных реакций, объединен в гл. 9 и 10.

Рассмотренне молекулярных орбиталей и химической связи во втором издании в общем понравилось большинству преподавателей, но показалось им несколько усложненным и трудным для восприятия. Теперь мы разбили этот материал на две части: в гл. 12 излагаются основы теории молекулярных орбиталей и ее применения к некоторым двухатомным молекулам, а в гл. 13 рассматриваются многоатомные молекулы и молекулярная спектроскопия. Кроме того, написана новая глава (гл. 11), представляющая собой введение в теорию химической связи; в ней используются только представления об электронных парах и отталкивании электронных пар и еще не упоминается о квантовой механике. Рассматриваемая в этой главе теория отталкивания валентных электронных пар (как это ни странно, мало известная в США) дает интуитивно понятный и простой способ качественного объяснения формы молекул. Эти три главы вместе с гл. 14, посвященной химической связи в кристаллах и жидкостях, дают студентам всестороннее представление о принципах химической связи, строения молекул и спектроскопии.

Гл. 15–19 образуют третий учебный цикл, в котором рассматриваются вопросы термодинамики и химическое равновесие. Материал, касающийся первого и второго законов термодинамики, не изменился по сравнению с прежними изданиями книги, но теперь он разбит на три главы, что облегчит усвоение материала. Статистическое описание энтропии дано в более простой форме. Добавлена новая, 18-я глава по фазовым равновесиям. Поскольку этот материал излагается с привлечением количественного описания, он часто оказывается трудным для начинающих студентов; в связи с этим мы значительно увеличили число примеров в тексте, пересмотрели имевшиеся упражнения и добавили новые.

Последние четыре главы охватывают специальные темы, которые не обязательны для вводного курса: это координационная химия, органическая химия и биохимия, химическая кинетика и ядерная химия. В результате жарких споров о принципах и учебном характере построения курса мы решили поместить эти главы в конце книги, оставив решение вопроса об их включении в учебную программу самим преподавателям (однако с надеждой, что этот вопрос будет решен положительно). Все эти главы были также пересмотрены и частично переписаны, особенно глава, посвященная органической химии и биохимии.

Замечания для преподавателя

Каждая глава начинается перечнем вводимых в ней важнейших понятий. Это позволит студентам вкратце ознакомиться с материалом главы до ее прочтения, а после изучения главы – быстро проверить, насколько они усвоили основные положения. В каждой главе мы постарались дать развернутое решение примеров, включенных в текст. Такие примеры иллюстрируют каждое новое понятие, а их решение осуществляется последовательно по всем стадиям. В конце каждой главы дается краткое заключение, в котором жирным шрифтом выделены все вновь введенные термины. После заключения следуют 20–40 вопросов для самоконтроля и задачи, сгруппированные по отдельным темам.

В третье издание книги включено более ста дополнительных задач, причем они составлены так, чтобы это отвечало обновлению главы. Каждой группе задач предпослано название соответствующей темы. В тех главах, где рассматриваются вопросы, требующие количественного описания, задачи включены парами с нечетным и четным номерами – и предназначаются для проверки усвоения одного и того же материала. Задачи с нечетными номерами проще задач с четными номерами; последние предназначены для домашних заданий, и если студенту не удастся справиться с ними, он может сначала потренироваться на предыдущей задаче с нечетным номером и проверить свое решение по приложению 6.

Об использовании единиц системы СИ

После продолжительных дискуссий авторы решили поступить с единицами системы СИ следующим образом. Существует традиционная привязанность к калории как единице тепла, и пройдет еще немало времени, пока она исчезнет из научной литературы. Тем не менее ясная логика системы СИ, легкость пользования ее единицами и обеспечиваемая ими очевидность взаимосвязи между теплотой, работой и энергией – все это говорит в пользу перехода к единицам, которые будут стандартными для следующего поколения химиков. Единицы системы СИ и их обоснование даются в приложении 1. Калория упоминается в этой книге постольку, поскольку каждый ученый должен знать, что́ она собой представляет, но все расчеты проводятся в джоулях. Термодинамические таблицы в приложении 3 и в других разделах книги составлены в джоулях. В то же время авторам не хочется быть чрезмерно педантичными и «выплеснуть вместе с водой и ребенка». Поэтому стандартная атмосфера (101 325 паскалей) рассматривается как удобная производная единица в расчетах, связанных с газовыми законами, а элементарный заряд электрона (0,16022 аттокулона) – как удобная единица для выражения заряда ионов. Внимательный читатель обнаружит, кроме того, в тексте и ангстремы, за которые мы не собираемся приносить извинения. Нашей задачей является воспитание грамотных ученых и эрудированных людей, которые смогут читать, понимать и использовать как старую, так и новую научную литературу.

Дополнительные пособия

Все дополнительные пособия к данной книге пересмотрены их авторами в соответствии с рукописью третьего издания. Для читателя рекомендуются «Программные обзоры» Дж. Лессил и др., новое «Пособие для учащихся» Т. Тейлора (в котором прорабатывается весь текст «Основных законов химии»), «Дополнительные задачи» Я. Батлера и А. Гроссера и, наконец, «Методическое пособие для преподавателей» Б. Честейна*. Каждое из них и все они вместе являются полезными помощниками при использовании в учебной работе настоящего курса.

Благодарности

Авторы выражают признательность многим рецензентам, внимательно прочитавшим третье издание книги: это М. Даренсбург, Л. Каллан, К. Андерсон, П. Трейхель, Дж. Лессил, Дж. Миллер, К. Истмен, Л. Уилкинс, П. Хантер и П. Линде. Мы хотим поблагодарить за подвижнический труд Бена Честейна и Милдред Джонсон, полностью прочитавших все новое издание и внесших много конкретных предложений, основанных на их знакомстве со вторым изданием. Глория Джойс заслужила нашу благодарность, сделав понятными наиболее трудные для прочтения места текста, а Лаура Даген, Зу Бриттенхэм и Ди Барр – за то, что они полностью перепечатали рукопись нового издания. Мэри Форкнер как ответственный редактор снабжала нас отзывами рецензентов и читателей, которые помогли сделать эту книгу такой, как она есть. Бетси Рэйм взяла на себя труд выпустить книгу, не только сделав ее привлекательной, но и обеспечив ее выход точно в срок. Наконец, мы приносим запоздалые благодарность и признательность всем приславшим свои отзывы и замечания по поводу предыдущих изданий.

Как и раньше, при написании книги мы старались, чтобы помещенный в ней материал был правильным, четким и интересным. Отзывы на первые два издания книги показывают, что перечисленные выше цели были в основном достигнуты, и мы надеемся, что третье издание книги заслужит более высокую оценку.

Ричард Дикерсон
Гарри Грей
Джильберт П. Хейт-младший

Октябрь 1978 г.

---

* Пособие для преподавателей включено в русское издание книги (см. т. 2).– *Прим. ред*

ГЛАВА

1

Атомы, молекулы и ионы

Начала Вселенной – атомы и пустота. Все же остальное существует лишь во мнении.

Демокрит (400 до н.э.)

(Демокрит в его фрагментах и свидетельствах древности.– М: ОГИЗ, 1935, с. 37.)

Важнейшие понятия

1-1. Строение атомов. Протоны, нейтроны и электроны. Атомная единица массы, порядковый (атомный) номер и массовое число. Элементы и их символы.

1-2. Изотопы. Атомные массы и естественная усредненная атомная масса. Энергия связи.

1-3. Молекулы. Ковалентные связи, молекулярная структура и молекулярная масса.

1-4. Силы межмолекулярного взаимодействия. Вандерваальсовы силы притяжения. Полярность, электроотрицательность и водородные связи.

1-5. Молекулы и моль. Число Авогадро.

1-6. Ионы. Ионизация, катионы и анионы. Окисление и восстановление. Простые и комплексные ионы. Координационное число. Температуры плавления и кипения солей.

1-7. Ионы в растворе. Гидратация, электропроводность и электролиз. Законы электролиза Фарадея. Электроды: анод и катод.

1-8. Ионы в газовой фазе. Разрядные трубки, катодные лучи, опыт Милликена, отношение заряда электрона к его массе e/m и заряд электрона e. Масс-спектрометрия.

В сцене суда из известной книги Льюиса Кэрролла «Алиса в стране чудес» Белый Кролик, вызванный для дачи показаний, спрашивает: «С чего я должен начать?» Ему отвечают: «Начни с начала и продолжай, пока не дойдешь до конца. Тогда остановись!» Но мы начнем с середины – с описания того, как устроены атомы и молекулы, пока что еще ничего не говоря о том, откуда стало известно о существовании атомов. Когда в последующих главах мы будем обсуждать данные о строении атомов и молекул, по крайней мере будет ясно, для чего все это делается. Мы надеемся, что в результате этот учебник окажется более понятным, чем большинство книг Льюиса Кэрролла. (Свидетельские показания Белого Кролика ничего не стоили: «Если кто-нибудь объяснит их,– сказала Алиса,– я дам ему шестипенсовик. Не верю, что во всем этом есть хоть один *атом* смысла!»)

1.1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Атом (наш, а не Кэрролла!) состоит из положительно заряженного ядра, окруженного одной или несколькими отрицательно заряженными частицами, называемыми **электронами**. Сумма всех положительных зарядов равна сумме всех отрицательных зарядов, поэтому атом не имеет результирующего заряда: он электрически нейтрален. Бóльшая часть массы атома сосредоточена в его ядре; масса электрона составляет лишь 1/1836 часть массы ядра легчайшего из атомов – водорода. Хотя ядро такое тяжелое, оно очень невелико по сравнению с общим размером атома. Радиус типичного атома составляет приблизительно 1–2,5 ангстрема* (Å), тогда как радиус ядра имеет величину порядка 10^{-5} Å. Если бы атом оказался увеличенным до размеров Земли, его ядро имело бы всего 60 м в диаметре и смогло свободно уместиться на небольшом футбольном поле.

Ядро атома содержит **протоны** и **нейтроны**. Протоны и нейтроны имеют почти одинаковые массы, но отличаются зарядом. У нейтрона нет электрического заряда, в то время как протон имеет положительный заряд, который точно компенсирует отрицательный заряд электрона. В табл. 1-1 указаны заряды трех перечисленных элементарных частиц, а также их массы, выраженные в **атомных единицах массы**. Атомная единица массы (а.е.м.) определяется как одна двенадцатая часть (точно) массы атома углерода, в ядре которого содержатся 6 протонов и 6 нейтронов. В такой шкале протоны и нейтроны обладают массами, которые близки к 1 а.е.м. каждая, но не равны точно этой величине. (Здесь уместно указать, что в 1 грамме (г) содержится $6{,}022 \cdot 10^{23}$ а.е.м. Эта величина известна под названием **числа Авогадро** N; несколько позже будет указан один из способов его вычисления.)

---

* Один ангстрем (Å) равен 10^{-10} метра (м), или 10^{-8} сантиметра (см). Сведения о метрической системе единиц можно найти в приложении 1, где описана международная система Système Internationale (СИ), являющаяся упрощенным вариантом метрической системы, принятой учеными всего мира. Эта система используется и в данной книге. Относительно экспоненциальных обозначений см. приложение 4.

Таблица 1-1

Элементарные частицы материи

Частица	Заряд	Масса, а.е.м.
Протон	+ 1	1,00728
Нейтрон	0	1,00867
Электрон	− 1	0,000549

Число протонов в ядре атома принято называть **порядковым (атомным) номером** и обозначать буквой Z. Оно совпадает с числом электронов, окружающих ядро, поскольку атом должен быть электрически нейтральным. **Массовое число** атома равно полному числу содержащихся в нем тяжелых частиц: протонов и нейтронов. Когда два атома сближаются на достаточное расстояние, чтобы между ними возникло химическое взаимодействие – или, как принято говорить, *химическая связь*, – каждый атом «ощущает» главным образом наличие самых внешних электронов другого атома. Поэтому именно эти внешние электроны играют определяющую роль в химическом поведении атомов. Нейтроны в составе ядра оказывают ничтожное влияние на химические свойства атомов, а протоны важны постольку, поскольку они определяют число электронов, которые должны окружать ядро нейтрального атома. Все атомы с одинаковым порядковым номером ведут себя в химическом отношении практически одинаково и рассматриваются как атомы одного и того же химического **элемента**. Каждому элементу присвоено определенное название и одно- или двухбуквенный символ (обычно заимствованный от греческого или латинского названия). Например, символ углерода – C, а символ кальция – Ca. В качестве символа натрия, Na, взяты две первые буквы его латинского (и немецкого) названия *натриум*, чтобы отличить его от азота N (латинское название *нитроген*). В таблице атомных масс элементов, помещенной на внутренней стороне обложки книги, приведен алфавитный перечень элементов и их символов.

Пример 1

Каковы атомный символ и порядковый номер брома? Почему в качестве символа брома не используется только первая буква его названия? Какой другой элемент имеет символ B? (Воспользуйтесь таблицей атомных масс элементов.)

Решение

Порядковый номер брома 35, он обозначается символом Br; B – символ бора.

1-2. ИЗОТОПЫ

Хотя все атомы одного элемента имеют одинаковое число протонов, эти атомы могут отличаться числом имеющихся у них нейтронов (табл. 1-2). Такие различные атомы одного и того же элемента называются **изотопами.** На рис. 1-1 схематически изображены четыре различных изотопа гелия (He). Все атомы хлора (Cl) имеют 17 протонов, но существуют изотопы хлора, имеющие от 15 до 23 нейтронов. В природных условиях

Таблица 1-2

Состав и свойства некоторых атомов и ионов

Атом или ион	Число электронов	Число протонов	Число нейтронов	Атомный (порядковый) номер	Атомная масса, а.е.м.	Суммарный заряд, единицы электронного заряда
Атом водорода $^{1}_{1}H$ или H	1	1	0	1	1,008	0
Атом дейтерия $^{2}_{1}H$ или D	1	1	1	1	2,014	0
Атом трития $^{3}_{1}H$ или T	1	1	2	1	3,016	0
Ион водорода H^+	0	1	0	1	1,007	+1
Атом гелия $^{4}_{2}He$	2	2	2	2	4,003	0
Ядро атома гелия, или альфа-частица, He^{2+} или α	0	2	2	2	4,002	+2
Атом лития $^{7}_{3}Li$	3	3	4	3	7,016	0
Атом углерода $^{12}_{6}C$	6	6	6	6	12,000	0
Атом кислорода $^{16}_{8}O$	8	8	8	8	15,995	0
Атом хлора $^{35}_{17}Cl$	17	17	18	17	34,969	0
Атом хлора $^{37}_{17}Cl$	17	17	20	17	36,966	0
Естественная смесь изотопов хлора	17	17	18 или 20	17	35,453	0
Атом урана $^{234}_{92}U$	92	92	142	92	234,04	0
Атом урана $^{235}_{92}U$	92	92	143	92	235,04	0
Атом урана $^{238}_{92}U$	92	92	146	92	238,05	0
Естественная смесь изотопов урана	92	92	Варьирует	92	238,03	0

обнаруживаются только два изотопа хлора, а именно изотоп с 18 нейтронами (75,53% всех атомов хлора, встречающихся в природе) и изотоп с 20 нейтронами (24,47%). Чтобы записать символ изотопа, слева от символа элемента указывают нижним индексом его порядковый номер, а верхним индексом – массовое число (суммарное число протонов и нейтронов) изотопа. Таким образом, символы двух естественных изотопов хлора записы-

$^{3}_{2}$He, *гелий-3* — *2 электрона, 2 протона, 1 нейтрон*

$^{4}_{2}$He, *гелий-4* — *2 электрона, 2 протона, 2 нейтрона*

$^{5}_{2}$He, *гелий-5* — *2 электрона, 2 протона, 3 нейтрона*

$^{6}_{2}$He, *гелий-6* — *2 электрона, 2 протона, 4 нейтрона*

Рис. 1-1. Состав четырех изотопов гелия (He). Все атомы гелия содержат два протона (и, следовательно, два электрона), но число нейтронов у них может быть разным. В природе большинство атомов гелия имеет два нейтрона (гелий-4) и реже одного раза на миллион встречаются атомы гелия с одним нейтроном (гелий-3). Другие изотопы гелия гелий-5, гелий-6 и гелий-8 (не показанный на рисунке) – неустойчивы и обнаруживаются лишь на очень непродолжительное время в ядерных реакциях (см. гл. 23). Размеры ядер на рисунке очень сильно увеличены. Если бы они были такими, как это показано на рисунке, диаметр атома должен был достигать примерно 0,5 км.

вают как $^{35}_{17}$Cl и $^{37}_{17}$Cl. Строго говоря, наличие нижнего индекса не обязательно, поскольку все атомы хлора содержат по 17 протонов. Поэтому символы изотопов обычно записывают без указания нижнего индекса – ^{35}Cl и ^{37}Cl. Обсуждая эти изотопы, мы будем пользоваться терминами

«хлор-35» и «хлор-37». Для того чтобы атом был устойчивым, он, как правило, должен иметь немного больше нейтронов, чем протонов. Ядра, содержащие слишком много элементариых частиц одного сорта, неустойчивы и подвергаются радиоактивному распаду, о котором будет рассказано в гл. 23.

Пример 2

Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме урана-238? Запишите символ этого изотопа.

Решение

Порядковый номер урана (см. таблицу атомных масс элементов) равен 92, а массовое число изотопа равно 238 (по условию). Следовательно, он содержит 92 протона, 92 электрона и 238 − 92 = 146 нейтронов. Его символ $^{238}_{92}U$ (или ^{238}U).

Полная масса атома называется его **атомной массой*** и приблизнтельно равна сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов, входящих в состав атома. Когда из протонов, нейтронов и электронов образуется атом, часть их массы превращается в энергию, которая выделяется в окружающую среду. (Этот **дефект массы** и есть источник энергии в реакциях ядерного синтеза). Поскольку атом невозможно разделить на составляющие его элементарные частицы, не подводя к нему извне энергню, которая эквивалентна исчезнувшей массе, эта энергия называется **энергией связи** атомного ядра.

Пример 3

Вычислите дефект массы при образовании атома углерода-12 из протонов, нейтронов и электронов.

Решение

Поскольку порядковый номер каждого атома углерода равен 6, углерод-12 имеет 6 протонов и, следовательно, 6 электронов. Чтобы определить число электронов, вычтем из массового числа число протонов: 12 − 6 = 6 нейтронов. Для вычисления суммарной массы всех этих частиц воспользуемся данными табл. 1-1.

Протоны:	6 · 1,00728 а.е.м.	= 6,04368 а.е.м.
Нейтроны:	6 · 1,00867 а.е.м.	= 6,05202 а.е.м.
Электроны:	6 · 0,0055 а.е.м.	= 0,00330 а.е.м.
Суммарная масса частиц:		12,09900 а.е.м.

По определению шкалы атомных единиц массы, масса одного атома углерода-12

* В практической химии до сих пор пользуются герминами «атомиый вес» и «молекулярный вес», хотя во всех этих случаях подразумеваются измерения массы, а не весов.

точно равна 12 а. е. м. Следовательно, в процессе образования этого атома из составляющих его элементарных частиц суммарная масса последних должна уменьшиться на 0,0990 а. е. м.

Пример 4

Вычислите ожидаемую атомную массу изотопа хлора, содержащего 20 нейтронов. Сравните ее с действительной атомной массой этого изотопа, приведенной в табл. 1-2.

Решение

Указанный изотоп хлора содержит 17 протонов и 20 нейтронов.

Протоны:	17 · 1,00728 а. е. м. =	17,1238 а. е. м.
Нейтроны:	20 · 1,00867 а. е. м. =	20,1734 а. е. м.
Электроны:	17 · 0,00055 а. е. м. =	0,0094 а. е. м.
Суммарная масса частиц:		37,3066 а. е. м.
Действительная (наблюдаемая) атомная масса:		36,966 а. е. м.
Дефект массы:		0,341 а. е. м.

Каждый изотоп элемента характеризуется порядковым номером (суммарным числом протонов), массовым числом (суммарным числом протонов и нейтронов) и атомной массой (массой атома, выраженной в атомных единицах массы). Поскольку дефект массы при образовании атома очень мал, массовое число обычно совпадает с атомной массой изотопа, округленной до ближайшего целого числа. (Например, атомная масса хлора-37 равна 36,966, что после округления дает 37.) Если в природе встречается несколько изотопов одного элемента, то, разумеется, экспериментально наблюдаемая атомная масса (**естественная атомная масса**) должна быть равна *средневзвешенному* значению атомных масс отдельных изотопов. Это средневзвешенное значение определяется соответственно относительному содержанию изотопов в природе. Хлор существует в природе в виде смеси из 75,53% хлора-35 (атомная масса 34,97 а. е. м.) и 24,47% хлора-37 (36,97 а. е. м.), поэтому средневзвешенное значение масс этих изотопов равно

$$(0{,}7553 \cdot 34{,}97 \text{ а. е. м.}) + (0{,}2447 \cdot 36{,}97 \text{ а. е. м.}) = 35{,}46 \text{ а. е. м.}$$

Атомные массы, указанные в таблице на внутренней стороне обложки этой книги, представляют собой во всех случаях средневзвешенные значения атомных масс изотопов, встречающихся в природе, и именно этими значениями мы будем пользоваться в дальнейшем, за исключением тех случаев, когда будет конкретно обсуждаться какой-нибудь отдельный изотоп. Все

изотопы одного элемента в химическом отношении ведут себя практически одинаково. Различия наблюдаются только в отношении свойств, чувствительных к массе, например таких, как скорость диффузии, которые будут рассматриваться нами позже.

Пример 5

Магний (Mg) в основном состоит из трех естественных изотопов: 78,70% всех атомов магния имеют атомную массу 23,985 а.е.м., 10,13% – 24,986 а.е.м. и 11,17% – 25,983 а.е.м. Сколько протонов и нейтронов содержится в каждом из этих трех изотопов? Как следует записать символы каждого изотопа? Наконец, чему равно средневзвешенное значение их атомных масс?

Решение

Все изотопы магния содержат по 12 протонов. Изотоп с атомной массой 23,985 а.е.м. имеет массовое число 24 (суммарное число протонов и нейтронов), следовательно, он имеет 24 – 12 = 12 нейтронов. Символ этого изотопа ^{24}Mg. Аналогично находим, что изотоп с атомным весом 24,986 а.е.м. имеет массовое число 25, содержит 13 нейтронов и имеет символ ^{25}Mg. Третий изотоп (25,983 а.е.м.) имеет массовое число 26, содержит 14 нейтронов и имеет символ ^{26}Mg. Средняя атомная масса магния находится следующим образом:

$$(0{,}7870 \cdot 23{,}985 \text{ а.е.м.}) + (0{,}1013 \cdot 24{,}986 \text{ а.е.м.}) + (0{,}1117 \cdot 25{,}983 \text{ а.е.м.}) = 24{,}31 \text{ а.е.м.}$$

Пример 6

Бор имеет два естественных изотопа: ^{10}B и ^{11}B. Известно, что 80,22% его атомов представляют собой изотоп ^{11}B с атомной массой 11,009 а.е.м. Пользуясь значением естественной атомной массы, приведенным в таблице, вычислите атомную массу изотопа ^{10}B.

Решение

Если 80,22% всех атомов бора представляют собой изотоп ^{11}B, то 100,00 – – 80,22 = 19,78% составляют изотоп с неизвестной атомной массой. Обозначая эту неизвестную атомную массу как W, можно записать

$$(0{,}8022 \cdot 11{,}009) + (0{,}1978 \cdot W) = 10{,}81 \text{ а.е.м. (естественная масса)}$$

Следовательно,

$$W = \frac{10{,}81 - 8{,}831}{0{,}1978} = 10{,}01 \text{ а.е.м.}$$

1.3. МОЛЕКУЛЫ

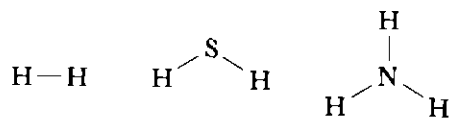
Образование атомов из элементарных частиц, которое представляет интерес для физиков, отнюдь не является высшей стадией организации материи. Как мы уже упоминали, когда атомы настолько сближаются друг с другом, что внешние электроны одного атома могут взаимодействовать с другими атомами, между атомами возникают достаточно большие силы притяжения, чтобы удерживать их вместе **химической связью**. В простей-

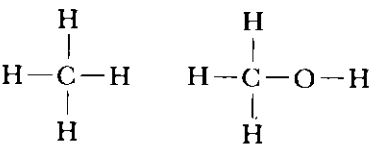
ших случаях связь возникает в результате обобществления двух электронов между парой атомов, причем каждый из связанных атомов поставляет для этого по одному электрону. Связи, возникающие в результате обобществления электронов, называются **ковалентными связями**, а два или несколько атомов, связанных воедино ковалентными связями, называют **молекулой**. Одним из важнейших триумфов квантовомеханической теории в химии (см. гл. 8) явилась ее способность предсказывать типы атомов, которые могут образовывать друг с другом связи, а также трехмерные структуры и реакционную способность образующихся при этом молекул. (Большая часть этой книги – гл. 8–14 – посвящена теориям химической связи.)

В **структурных формулах** молекул ковалентная связь, возникающая в результате обобществления пары электронов, схематически изображается прямой линией, соединяющей связанные атомы. Например, в молекуле воды один атом кислорода (O) связан с двумя атомами водорода (H). Структурная формула этой молекулы может быть изображена двумя способами

Второй вариант структурной формулы воды учитывает тот факт, что молекула воды не линейна; две связи H—O образуют угол 105° друг с другом.

Молекулы газообразного водорода, сероводорода, аммиака, метана и метанола (метилового спирта) имеют следующие структурные формулы:





Структурные формулы указывают только связи между атомами молекулы. Они не дают сведений о трехмерной структуре (или форме) молекул. Рис. 1-2 дает представление о форме и относительном объеме нескольких молекул. Заметим, что угол между связями в молекулах, содержащих более двух атомов, может принимать различные значения. Так, угол между связями в молекуле воды равен 105°, а угол в молекуле сероводорода равен 92°; четыре атома, присоединенных к центральному атому углерода

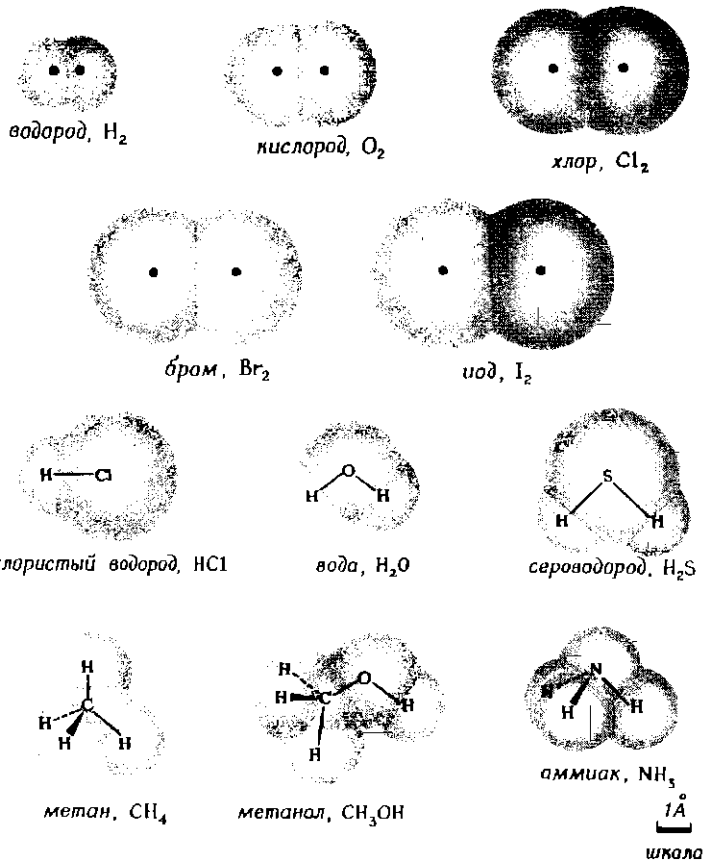
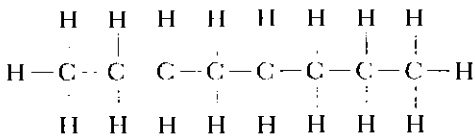


Рис. 1-2. Форма и относительные размеры некоторых простых молекул. Каждая пара связанных атомов как бы проникает друг в друга, потому что их электронные облака перекрываются между собой. Принято изображать молекулы таким образом, что расширяющаяся линия указывает связь, направленную от плоскости рисунка в сторону наблюдателя, а пунктирная линия указывает связь, уходящую за плоскость рисунка в сторону от наблюдателя.

в метане и метаноле, направлены к четырем вершинам тетраэдра. Структурная формула неразветвленного октана, одного из компонентов бензина, такова:



Каждая из указанных выше структурных формул может быть сведена к сжатой **молекулярной формуле**, которая указывает, сколько атомов каждого элемента имеется в молекуле, но совсем или почти совсем не дает сведений о том, как эти атомы соединены между собой. Молекулярная формула водорода H_2, воды H_2O, сероводорода H_2S, аммиака NH_3, метана CH_4, метанола (метилового спирта) CH_3OH или CH_4O, а октана C_8H_{18}. Формула октана может быть также записана в такой форме:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Сумма атомных масс всех атомов в молекуле представляет собой ее **молекулярную массу**. Пользуясь таблицей атомных масс, можно вычислять необходимые молекулярные массы. Молекулярная масса водорода, H_2, равна

$$2 \cdot 1{,}0080 \text{ а.е.м.} = 2{,}0160 \text{ а.е.м.}$$

Молекула воды, H_2O, содержит два атома водорода и один атом кислорода, поэтому ее молекулярная масса равна

$$(2 \cdot 1{,}0080 \text{ а.е.м.}) + (15{,}9994 \text{ а.е.м.}) = 18{,}0154 \text{ а.е.м.}$$

Пример 7

Вычислите молекулярную массу метанола (метилового спирта).

Решение

Молекулярная формула метанола CH_3OH или CH_4O. Следовательно,

1 углерод:	$1 \cdot 12{,}011$ а.е.м.	$= 12{,}011$ а.е.м.
4 водорода:	$4 \cdot 1{,}008$ а.е.м.	$= 4{,}032$ а.е.м.
1 кислород:	$1 \cdot 15{,}999$ а.е.м.	$= 15{,}999$ а.е.м.
Суммарная молекулярная масса:		32,04 а.е.м.

(Если вас заинтересует, почему в результате опущена последняя цифра, познакомьтесь с обсуждением значащих цифр в приложении 4.)

В примере 7 следует обратить внимание на то, что естественная атомная масса углерода равна не 12,000, а 12,011 а.е.м., поскольку природный углерод представляет собой смесь, содержащую 98,89% углерода-12 и 1,11% углерода-13, а также следы углерода-14.

Пример 8

Чему равна молекулярная масса чистого октана?

Решение

Молекулярная формула октана C_8H_{18}, поэтому его молекулярная масса равна

$$(8 \cdot 12{,}011) + (18 \cdot 1{,}008) = 114{,}23 \text{ а.е.м.}$$

1-4. СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Хотя сильнее всего каждый атом притягивается к тем атомам, с которыми он связан в молекуле, между самими молекулами также действуют слабые, но вполне заметные силы притяжения. Поэтому молекулы оказываются как бы слегка «клейкими». Эти силы, вызываемые мгновенными флюктуациями распределения электронов в атомах, известны под названием **вандерваальсовых сил** (по имени датского физика Йоханнеса Ван-дер-Ваальса). Они ответственны за существование трех состояний (или фаз) вещества при различных температурах: кристаллического, жидкого и газообразного. **Температура** представляет собой просто меру тепловой энергии или энергии движения, которой обладает совокупность молекул. При низких температурах молекулы имеют малую энергию движения, и вандерваальсовы силы притяжения удерживают молекулы вместе в упорядоченной плотноупаковаиной кристаллической структуре или решетке (рис. 1-3, *в*). Эта ситуация соответствует твердому **кристаллическому** состоянию. Если к кристаллу подводится энергия, его температура повышается и молекулы все сильнее колеблются относительно своих средних или равновесных положений в кристаллической решетке. Если к кристаллу подведена достаточная энергия, упорядоченная структура молекулярного кристалла разрушается и молекулы получают возможность свободно скользить одна вдоль другой, хотя они по-прежнему соприкасаются друг с другом (рис. 1-3, *б*). Эта ситуация соответствует **жидкому** состоянию, а температура перехода между кристаллическим и жидким состоянием называется **температурой плавления** ($T_{пл}$). Жидкость по-прежнему удерживается вандерваальсовыми силами притяжения, хотя молекулы имеют слишком большую энергию движения, чтобы оставаться в фиксированных положениях. Если к жидкости подводится дополнительная энергия, молекулы начинают двигаться достаточно быстро и способны преодолевать вандерваальсовы силы притяжения, полностью отделяясь одна от другой и двигаясь в пространстве по независимым молекулярным траекториям (рис. 1-3, *а*). Эта ситуация отвечает **газовой фазе**, а температура перехода между жидкостью и газом называется **температурой кипения** ($T_{кип}$). Переходы между различными фазовыми состояниями более подробно рассматриваются в гл. 18.

В табл. 1-3 сопоставлены температуры плавления и кипения некоторых веществ, состоящих из простых молекул. Как правило, большим молекулам соответствуют более высокие температуры плавления и кипения, поскольку такие молекулы имеют большую поверхность, что приводит к большим вандерваальсовым силам притяжения. Так, при давлении 1 атм H_2 кипит при $-252{,}5^\circ C$, CH_4 – при $-164{,}0^\circ C$, а C_8H_{18} следует нагреть до $+125{,}7^\circ C$, чтобы его молекулы отделились одна от другой и перешли в газовую фазу.

На температуры плавления и кипения также оказывают влияние другие силы межмолекулярного взаимодействия, связанные с **полярностью** молекул. Если два атома связаны друг с другом ковалентной связью в ре-

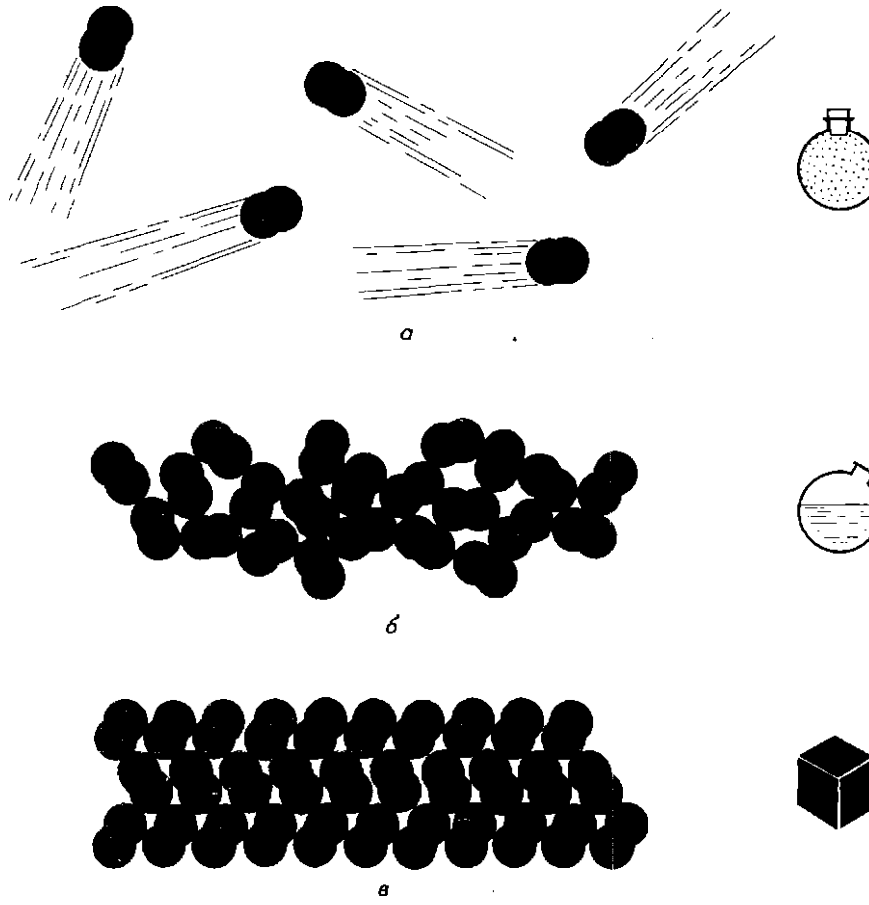


Рис. 1-3. Три фазовых состояния вещества [1].
а – в газовой фазе индивидуальные молекулы свободно перемещаются в пространстве, сталкиваются друг с другом и разлетаются в разные стороны. Газ всегда принимает форму того сосуда, в котором он находится, и легко расширяется или сжимается; *б* – молекулы жидкости соприкасаются друг с другом, но свободно скользят между другими молекулами. Жидкость также принимает форму сосуда, куда ее помещают, но она обладает довольно постоянным объемом; *в* – в кристалле молекулы упакованы закономерным образом, вследствие чего твердые вещества имеют постоянный объем и определенную форму. Для разрушения или деформации кристалла необходимо выполнить некоторую работу.

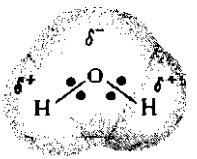
зультате обобществления пары электронов, но неодинаково сильно притягивают к себе эти электроны, то электронная пара смещается в сторону того атома, который притягивает ее сильнее. На этом атоме возни-

Таблица 1-3

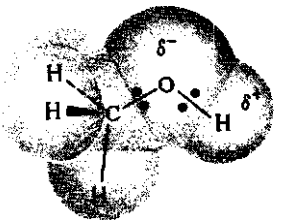
Температуры плавления и кипения некоторых простых молекулярных веществ

Вещество	Молекулярная формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Газы			
Водород	H_2	− 259,1	− 252,5
Кислород	O_2	− 218,4	− 183,0
Метан	CH_4	− 182,5	− 164,0
Сероводород	H_2S	− 85,5	− 60,7
Хлор	Cl_2	− 101,0	− 34,6
Аммиак	NH_3	− 77,7	− 33,4
Жидкости			
Бром	Br_2	− 7,2	+ 58,8
Метанол	CH_3OH	− 93,9	+ 65,0
Вода	H_2O	0	+ 100
н-Октан	C_8H_{18}	− 56,8	+ 125,7
Кристаллы			
Иод	I_2	+ 113,5	+ 184,4
Сахароза (тростниковый сахар)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+ 185	Разлагается

кает некоторый избыток отрицательного заряда, записываемый символом δ^- (а не знаком минус, так как это означало бы полный электронный заряд), а на атоме, который уступил в конкуренции за обладание электронной парой, появляется небольшой положительный заряд δ^+. Поскольку способность притягивать электроны (**электроотрицательность**) кислорода больше, чем у водорода, атом кислорода в молекуле воды или метилового спирта несет на себе небольшой отрицательный заряд, а атомы водорода – небольшие положительные заряды (рис. 1-4). Подобные молекулы называются полярными, поскольку они ведут себя как крошечные электрические диполи; другими словами, отрицательный заряд на атоме кислорода притягивает расположенные поблизости положительные заряды, а положительно заряженные атомы водорода притягивают другие отрицательные заряды. Так возникает еще один тип сил притяжения между молекулами, помимо ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Вследствие наличия дополнительных сил взаимодействия между полярными молекулами метанола (метилового спирта) он плавится и кипит при гораздо более высоких температурах, чем метан, который имеет сходные с метанолом размеры молекул. При комнатной температуре метанол представляет собой



вода



метанол

Рис. 1-4. Связи O—H в молекулах воды и метанола (метилового спирта) полярны, потому что атом кислорода сильнее притягивает электронную пару и перемещает к себе ее отрицательный заряд; при этом на атоме водорода возникает частичный положительный заряд. Полярность связей играет очень важную роль во взаимодействиях между молекулами.

жидкость, а метан – газ. В воде силы притяжения между атомами водорода и кислорода, принадлежащими различным молекулам, столь велики, что получили название **водородных связей**. Водородные связи играют чрезвычайно важную роль в белках и других гигантских молекулах, из которых построены живые организмы. Если бы не полярность молекул воды и наличие между ними водородных связей, вода плавилась бы и кипела при более низких температурах, чем даже сероводород (табл. 1-3). При комнатной температуре она находилась бы в газообразном состоянии, а не в виде наиболее распространенной на Земле жидкости.

[illegible] МОЛЕКУЛЫ И МОЛЬ

До сих пор мы говорили только об индивидуальных атомах или молекулах, а также об их массах, измеряемых в атомных единицах массы. Но в лаборатории трудно иметь дело с индивидуальными молекулами, и химики взвешивают нужные им вещества в граммах, а не в атомных единицах массы. Чтобы перейти от молекулярной шкалы измерения масс в лабораторную шкалу, воспользуемся единицей, которая называется **моль**. Моль вещества равен такому числу его молекул, которое совпадает с числом атомов в 12 г (точно) изотопа углерода-12. Это означает, что 1 моль любого вещества имеет такую массу в граммах, которая равна молекулярной массе данного вещества, выраженной в атомных единицах массы. Самое важное в определении моля заключается в том, что *1 моль любого вещества содержит всегда одно и то же число молекул*. Химики могут вести подсчет атомов и молекул в лаборатории просто путем их взвешивания.

Термин «моль» применяется не только к молекулам, но также к атомам. На практике говорят о моле атомов гелия точно так же, как о моле молекул воды. Термин *грамм-атом* применительно к молю атомов в настоящее время мало используется.

Пример 9

Сколько граммов каждого из указанных ниже веществ содержится в 1 моле H_2, H_2O, CH_3OH, октана (C_8H_{18}) и газа неона (Ne)?

Решение

Молекулярные массы (в атомных единицах массы) большинства перечисленных веществ приведены в предыдущих примерах, а атомная масса неона указана в таблице на внутренней стороне обложки книги. 1 моль каждого из названных веществ имеет следующую массу:

H_2	2,0160 г	C_8H_{18}	114,23 г
H_2O	18,0154 г	Ne	20,179 г
CH_3OH	32,04 г		

Поскольку массы, указанные в решении примера 9, дают правильные относительные массы взвешиваемых молекул, указанная масса каждого из перечисленных веществ содержит одинаковое число молекул. Этим и удобно использование понятия моля. Нет даже необходимости знать, чему равно численное значение моля, хотя мы уже знаем, что оно составляет $6{,}022 \cdot 10^{23}$; эта величина называется *числом Авогадро* и обозначается символом N. Переход от индивидуальных молекул к молям означает увеличение шкалы измерения в $6{,}022 \cdot 10^{23}$ раз. Число Авогадро представляет собой также множитель перевода атомных единиц массы в граммы: 1 г = $= 6{,}022 \cdot 10^{23}$ а.е.м. Если мы понимаем под молекулярной массой массу моля вещества, то ее следует измерять в граммах на моль; если же мы действительно имеем в виду массу одной молекулы, то она численно совпадает с молекулярной массой вещества, но выражается в атомных единицах массы на одну молекулу. Оба способа выражения молекулярной массы правильны.

Пример 10

1 молекула H_2 реагирует с 1 молекулой Cl_2, в результате чего образуются 2 молекулы газообразного хлористого водорода HCl. Какую массу газообразного хлора необходимо использовать, чтобы он полностью прореагировал с 1 килограммом (кг) газообразного водорода?

Решение

Молекулярные массы H_2 и Cl_2 равны 2,0160 и 70,906 г·моль$^{-1}$ соответственно*. Следовательно, в 1000 г H_2 содержится

$$\frac{1000 \text{ г}}{2{,}0160 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 496{,}0 \text{ моля молекул } H_2$$

* Выражение «г·моль$^{-1}$» следует читать «граммов на моль». В аналогичном обозначении скорость в километрах в час должна быть записана в единицах «км·ч$^{-1}$».

Даже не выясняя, сколько молекул содержится в одном моле вещества, мы можем быть уверены, что 496,0 моля Cl_2 содержат такое же число молекул, как и 496,0 моля, или 1000 г, H_2. Сколько же граммов Cl_2 содержится в 496,0 моля этого вещества? Поскольку молекулярная масса Cl_2 равна 70,906 г·моль$^{-1}$,

$$496{,}0 \text{ моля} \cdot 70{,}906 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 35\,170 \text{ г } Cl_2$$

1 килограмм содержит 1000 г, поэтому 35 170 г = 35,17 кг. Если 1,00 кг H_2 прореагирует с 35,17 кг Cl_2, реакция будет полной и ни один из исходных реагентов не окажется в избытке.

Пример 11

Сколько молекул H_2 и Cl_2 принимает участие в эксперименте, описанном в примере 10?

Решение

В 496,0 моля любого вещества должно содержаться 496,0 моля·6,022·10^{23} молекул·моль$^{-1}$, что равно 2,99·10^{26} молекул.

Чтобы наглядно показать, сколь велико число Авогадро, приведем такой пример: 1 моль кокосовых орехов каждый диаметром 14 сантиметров (см) мог бы заполнить такой объем, какой занимает наша планета Земля. Использование молей в химических расчетах рассматривается в следующей главе, но представление об этом пришлось ввести уже здесь, поскольку нам необходимо знать, как осуществляется переход от молекулярной шкалы измерения масс к лабораторной шкале.

1-6. ИОНЫ

Представление о ковалентной связи основано на предположении о равномерном распределении обобществленной электронной пары между связанными атомами, но краткое обсуждение полярности в разд. 1-4 показывает, что это распределение не всегда равномерно. При объяснении химических свойств атомов очень удобно пользоваться понятием относительной электроотрицательности атомов, или их относительной способности притягивать к себе электроны, и это понятие подробно обсуждается в гл. 9 и 10. Атомы натрия (и вообще всех металлов) слабо удерживают внешние электроны, тогда как атомы хлора обладают очень большой способностью притягивать электроны, т.е. большой электроотрицательностью. Поэтому при образовании обычной поваренной соли (хлорид натрия NaCl) каждый атом натрия Na теряет один электрон (e^-), образуя ион натрия Na^+, а каждый атом хлора, наоборот, приобретает один электрон, превращаясь в хлорид-ион Cl^-. Это можно записать как две реакции:

$$Na \rightarrow Na^+ + e^- \qquad \text{и} \qquad \frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$$

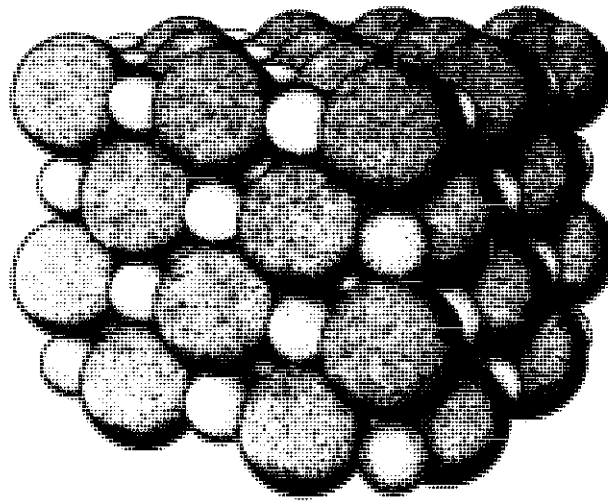


Рис. 1-5. Обычная поваренная соль (хлорид натрия, NaCl) построена из тесно упакованных ионов натрия, Na^+ (маленькие шары), и хлорид-ионов, Cl^- (большие шары). Каждый ион с зарядом одного знака окружен шестью ионами с зарядами противоположного знака – четыре из них образуют квадрат вокруг центрального иона, и еще два располагаются сверху и снизу от него. Такое расположение зарядов обладает особой устойчивостью и встречается во многих солях [1].

Записать $\frac{1}{2}Cl_2$ пришлось потому, что газообразный хлор состоит из двухатомных молекул, а не из свободных атомов хлора. Кристаллический хлорид натрия (рис. 1-5) состоит из ионов натрия и хлора, упакованных в трехмерную решетку таким образом, что каждый положительный ион Na^+ окружен с четырех сторон, а также сверху и снизу отрицательными ионами Cl^-, а каждый ион Cl^- точно таким же образом окружен шестью ближайшими соседними ионами Na^+. Подобное расположение положительных и отрицательных зарядов обладает очень большой устойчивостью.

Металлы обычно легко теряют от одного до трех электронов, превращаясь в положительно заряженные ионы, или **катионы**:

$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	ион лития
$Na \rightarrow Na^+ + e$	ион натрия
$K \rightarrow K^+ + e^-$	ион калия
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	ион магния
$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	ион кальция
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	ион алюминия

Некоторые неметаллы, наоборот, присоединяют к себе электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы, или **анионы**:

$$\frac{1}{2}F_2 + e^- \rightarrow F^- \qquad \text{фторид-ион}$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl \qquad \text{хлорид-ион}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-} \qquad \text{оксид-ион}$$

$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-} \qquad \text{сульфид-ион}$$

Другие простые, или одноатомные, ионы указаны в табл. 1-4. Заряд простого, одноатомного, иона, например Al^{3+} или S^{2-}, называется его **степенью окисления** (вместо этого может употребляться практически эквивалентный термин **состояние окисления**). Степень окисления равна числу

Таблица 1-4

Простые ионы некоторых элементов

Катионы с зарядом				Анионы с зарядом		
+1	+2	+3	+4	−3	−2	−1
Li^+	Be^{2+}	Al^{3+}	Sn^{4+}	N^{3-}	O^{2-}	F^-
Na^+	Mg^{2+}	Sc^{3+}	Mn^{4+}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
K^+	Ca^{2+}	Y^{3+}	U^{4+}		Se^{2-}	Br^-
Rb^+	Sr^{2+}	Ga^{3+}	Th^{4+}			I^-
Cs^+	Ba^{2+}	In^{3+}	Ce^{4+}			
Cu^+	Mn^{2+}	Tl^{3+}				
Ag^+	Fe^{2+}	Sb^{3+}				
Tl^+	Co^{2+}	Bi^{3+}				
	Ni^{2+}	V^{3+}				
	Cu^{2+}	Cr^{3+}				
	Zn^{2+}	Fe^{3+}				
	Cd^{2+}	Co^{3+}				
	Hg^{2+}					
	Sn^{2+}					
	Pb^{2+}					

электронов, которое следует присоединить к положительному иону, чтобы восстановить его до нейтрального атома, или отнять от отрицательного

иона, чтобы окислить его до нейтрального атома:

Восстановление: $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

Окисление: $S^{2-} \rightarrow S + 2e$

Оттягивание электронов от атома или их полное удаление называется **окислением**. Присоединение электронов к атому или просто их смещение в сторону данного атома называется его **восстановлением**.

Пример 12

Окисляется или восстанавливается хлор при образовании хлорид-иона? Какова степень окисления этого иона?

Решение

Хлор восстанавливается, поскольку к каждому атому хлора необходимо присоединить один электрон, чтобы образовался хлорид-ион. Хлорид-ион, Cl^-, имеет степень окисления -1.

Пример 13

Окисляются или восстанавливаются металлы при образовании ими ионов? Какова степень окисления иона алюминия?

Решение

При образовании ионов металлов последние окисляются, поскольку при этом происходит удаление электронов от атомов металла. Ион алюминия, Al^{3+}, имеет степень окисления $+3$.

Если ион металла может находиться в различных состояниях окисления, их обозначают римскими цифрами, записываемыми после названия элемента. Кроме того, с этой же целью употребляется и старая номенклатура с указанием валентности металла. Например:

Fe^{2+}	железо(II), или ион двухвалентного железа
Fe^{3+}	железо(III), или ион трехвалентного железа
Cu^+	медь(I), или ион одновалентной меди
Cu^{2+}	медь(II), или ион двухвалентной меди
Sn^{2+}	олово(II), или ион двухвалентного олова
Sn^{4+}	олово(IV), или ион четырехвалентного олова

Пример 14

Окисление или восстановление происходит при превращении иона трехвалентного железа в ион двухвалентного железа? Запишите уравнение этого процесса.

Решение

Уравнение происходящей реакции: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$. Она представляет собой процесс восстановления, поскольку к исходному иону присоединяется электрон.

Соединение, образованное из положительных и отрицательных ионов, называется **солью**. Поскольку всякая соль должна быть электрически нейтральной, суммарный заряд всех ее положительных и отрицательных ионов должен быть равен нулю. Так как каждый ион Sn^{2+} имеет заряд $+2$, необходимо взять вдвое больше хлорид-ионов с зарядом -1, чтобы получился нулевой суммарный заряд. Поэтому соль, состоящая из ионов Sn^{2+} и Cl^-, должна иметь состав, выражаемый формулой $SnCl_2$, а не SnCl или $SnCl_3$. Эта соль называется хлоридом двухвалентного олова, иначе хлорид олова(II). Формула хлорида четырехвалентного олова, или хлорида олова(IV), имеет вид $SnCl_4$.

Помимо простых (одноатомных) ионов в соединениях могут образовываться комплексные (многоатомные) ионы. В состав комплексного иона входят атом металла или неметалла, а также несколько атомов кислорода, хлора, молекулы аммиака (NH_3), гидроксидные ионы (OH^-) или другие химические группы. Так, сульфат-ион, SO_4^{2-}, состоит из атома серы и четырех окружающих его атомов кислорода, занимающих вершины тетраэдра, в центре которого находится сера; общий заряд комплексного иона равен -2. Нитрат-ион, NO_3^-, содержит три атома кислорода, расположенных в вершинах равнобедренного треугольника, в центре которого находится атом азота; общий заряд комплексного иона равен -1. Ион аммония, NH_4^+, имеет четыре атома водорода в вершинах тетраэдра, окружающего атом азота, и его заряд равен $+1$. Все эти ионы рассматриваются как единые образования, поскольку они образуют соли точно таким же образом, как и обычные одноатомные ионы, и сохраняют свою индивидуальность во многих химических реакциях. Нитрат серебра, $AgNO_3$, представляет собой соль, содержащую одинаковое число ионов Ag^+ и NO_3^-. Сульфат аммония – это соль, в которой имеется вдвое больше ионов аммония, NH_4^+, чем сульфат-ионов, SO_4^{2-}; она описывается химической формулой $(NH_4)_2SO_4$. Другие распространенные комплексные ионы указаны в табл. 1-5.

Таблица 1-5

Некоторые распространенные комплексные ионы

Катионы с зарядом		
+1	+2	+3
Аммоний, NH_4^+	Тетрамминмедь, $Cu(NH_3)_4^{2+}$	Гексамминкобальт(III), $Co(NH_3)_6^{3+}$
Диамминсеребро(I), $Ag(NH_3)_2^+$	Ванадил, VO^{2+}	
Тетраметиламмоний, $(CH_3)_4N^+$	Уранил, UO_2^{2+}	
Нитрозил, NO^+	Гексамминникель, $Ni(NH_3)_6^{2+}$	
Нитрил, NO_2^+		

Продолжение табл. 1-5

Анионы с зарядом			
−4	−3	−2	−1
Гексацианоферрат(II), или ферроцианид, $Fe(CN)_6^{4-}$	Фосфат, PO_4^{3-} Арсенат, AsO_4^{3-} Арсенит, AsO_3^{3-} Борат, BO_3^{3-} Гексацианоферрат(III), или феррицианид, $Fe(CN)_6^{3-}$	Карбонат, CO_3^{2-} Сульфат, SO_4^{2-} Сульфит, SO_3^{2-} Хромат, CrO_4^{2-} Бихромат, $Cr_2O_7^{2-}$ Оксалат, $C_2O_4^{2-}$ Тиосульфат, $S_2O_3^{2-}$ Тетрахлороплатинат(II), $PtCl_4^{2-}$ Хлороплатинат, или гексахлороплатинат(IV), $PtCl_6^{2-}$	Гидроксид, OH^- Нитрат, NO_3^- Нитрит, NO_2^- Фтороборат, BF_4^- Цианид, CN^- Гипохлорит, ClO^- Хлорит, ClO_2^- Хлорат, ClO_3^- Перхлорат, ClO_4^- Бромат, BrO_3^- Иодат, IO_3^- Перманганат, MnO_4^- Тиоцианат, SCN^- Ацетат, $C_2H_3O_2^-$ Трииодид, I_3^-

Если центральный атом комплексного иона окружен несколькими равноудаленными от него атомами, число окружающих атомов называется **координационным числом** центрального атома. Координационное число зависит главным образом от размеров центрального атома и окружающих его атомов или групп. Вокруг атома азота в нитрат-ионе, NO_3^-, могут расположиться три атома кислорода, поэтому координационное число азота по отношению к кислороду равно 3. Атом серы больше атома азота, поэтому в сульфат-ионе, SO_4^{2-}, содержится на один атом кислорода больше, чем в нитрат-ионе. Следовательно, координационное число серы по отношению к кислороду равно 4.

Чаще всего встречаются координационные числа 2, 3, 4 и 6 (табл. 1-6). Ион или молекула с центральным атомом, имеющим координационное число 2, может иметь линейное строение (как диоксид углерода, O=C=O, в котором атомы расположены на одной прямой) либо изогнутое строение, как молекула воды, H_2O. Возможные структуры ионов или молекул с координационными числами 3, 4 и 6 показаны на рис. 1-6.

Строго говоря, нельзя употреблять термины «молекулярная формула» и «молекулярная масса» соли, поскольку в солях нет молекул, а имеются только упорядоченные решетки, состоящие из ионов. Ни один из ионов на-

Таблица 1-6

Наиболее распространенные координационные числа

Элемент	Координационное число	Примеры
Fe	6	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$
Co	4, 6	$CoCl_4^{2-}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(H_2O)_6^{2+}$
Ni	4, 6	$Ni(CN)_4^{2-}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$
Cu	4, 6	$CuCl_4^{2-}$, $Cu(H_2O)_6^{2+}$
Zn	4	$Zn(CN)_4^{2-}$
Pt	4, 6	$PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2}$
B	3, 4	BO_3^{3-}, BF_4^-
C	3, 4	CO_3^{2-}, CH_4, CF_4
N	3, 4	NO_3^-, NH_4^+
Si	4, 6	SiO_4^{2-}, SiF_6^{2-}
S	4, 6	SO_4^{2-}, SF_6
Cl	1, 2, 3, 4	ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-
As	3, 4	AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}
Sb	6	$Sb(OH)_6^-$, $SbCl_6^-$
I	3, 4, 6	IO_3^-, IO_4^-, IO_6^{5-}

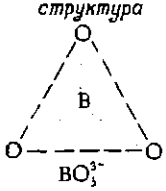
трия в структуре хлорида натрия, изображенной на рис. 1-5, не «принадлежит» какому-либо конкретному хлорид-иону. Правильно говорить о **химической формуле** соли и соответствующей ей **формульной массе**. Поскольку химическая формула хлорида натрия NaCl, формульная масса хлорида натрия определяется как сумма атомных масс одного атома натрия и одного атома хлора:

1 атом натрия:	22,990 а. е. м.
1 атом хлора:	35,453 а. е. м.
Итого:	58,443 а. е. м.

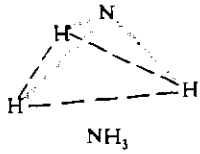
Принято называть эту величину «молекулярной массой» хлорида натрия, и не возникнет никаких недоразумений, если ясно отдавать себе отчет, какую структуру имеет соль. Моль хлорида натрия имеет массу 58,443 г. В нем содержится $6{,}022 \cdot 10^{23}$ ионов натрия и $6{,}022 \cdot 10^{23}$ хлорид-ионов. Хотя они и не объединены попарно в молекулы, соотношение между числом тех и других ионов точно 1 : 1.

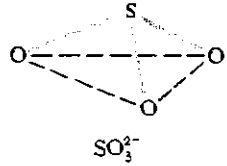
Координационное число 3

Плоская тригональная структура



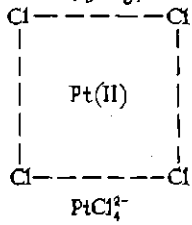
Тригонально-пирамидальная структура



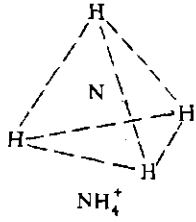


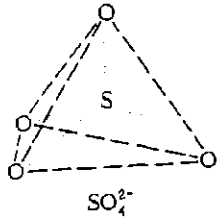
Координационное число 4

Плоская квадратная структура



Тетраэдрическая структура





Координационное число 6

Октаэдрическая структура

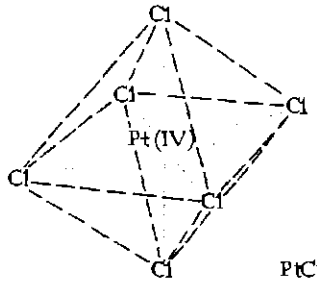


Рис. 1-6. Геометрическое расположение атомов вокруг центральных атомов с координационными числами 3, 4 и 6. Если L – любой периферический атом, а M центральный атом, то для плоской тригональной структуры угол между связями L M– L равен 120°, для тетраэдрической структуры – 109,5° и для пирамидальной тригональной структуры – обычно тоже около 109,5°. В плоской квадратной и октаэдрической структурах имеются два угла L M—L: 90 и 180°.

Пример 15

Чему равна молекулярная масса сульфата аммония?

Решение

Химическая формула сульфата аммония – $(NH_4)_2SO_4$, поэтому его молекулярная масса (точнее, формульная масса) определяется так:

2 атома азота:	2 · 14,007 а.е.м.	= 28,014 а.е.м.
8 атомов водорода:	8 · 1,008 а.е.м.	= 8,064 а.е.м.
1 атом серы:	1 · 32,06 а.е.м.	= 32,06 а.е.м.
4 атома кислорода:	4 · 15,999 а.е.м.	= 63,996 а.е.м.
Итого:		132,13 а.е.м.

Простые анионы получают названия путем добавления окончания *-ид* к названию элемента, например фторид(F^-)-, хлорид(Cl^-)-, оксид(O^{2-})- или сульфид(S^{2-})-ионы. Если один элемент образует с кислородом несколько разных комплексных анионов, они получают окончания *-ат* или *-ит* в зависимости от того, выше или ниже степень окисления центрального атома в соответствующем анионе. Например:

Сульфат-ион	SO_4^{2-}	Сульфит-ион	SO_3^{2-}
Нитрат-ион	NO_3^-	Нитрит-ион	NO_2^-
Арсенат-ион	AsO_4^{3-}	Арсенит-ион	AsO_3^{3-}

При наличии у одного элемента больше двух комплексных анионов их различают при помощи приставок *гипо-* (для указания еще более низкой степени окисления центрального атома) и *пер-* (для указания самой высокой степени окисления). Например:

Перхлорат-ион	ClO_4^-
Хлорат-ион	ClO_3^-
Хлорит-ион	ClO_2^-
Гипохлорит-ион	ClO^-

Температуры плавления и кипения солей

Кристалл соли представляет собой наиболее устойчивое образование из положительных и отрицательных зарядов, в котором ион каждого типа как можно дальше удален от других ионов с зарядами такого же знака. Расплавить соль – это значит расстроить такое идеальное расположение зарядов и позволить взаимно отталкивающимся ионам время от времени сближаться друг с другом, когда они перемещаются один возле другого. Для того чтобы разрушить устойчивую структуру ионного кристалла, необходимо затратить достаточно большую энергию, и поэтому температуры плавления солей значительно выше, чем у молекулярных кристаллов.

Таблица 1-7

Температуры плавления и кипения солей и образующих их элементов

Вещество	Химическая формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Натрий металлический	Na	97,8	882,9
Хлор газообразный	Cl_2	−101,0	−34,6
Хлорид натрия (соль)	NaCl	801	1413
Калий металлический	K	64	774
Сера	S	119	445
Кислород газообразный	O_2	−218	−183
Сульфат калия (соль)	K_2SO_4	1069	1689

В табл. 1-7 температуры плавления двух солей, хлорида натрия (NaCl) и сульфата калия (K_2SO_4), сопоставлены с температурами плавления элементов, из которых образованы эти соли. Металлический натрий плавится при 97,8°С, а кристаллический хлор при −101°С, однако чтобы расплавить их соединение, хлорид натрия (обычная поваренная соль), нужно нагреть его до 801°С. Кипение или испарение соли происходит при еще гораздо более высоких температурах. В расплавленной соли сохраняются такие же ионы, как и в кристалле, и эти ионы проскальзывают мимо друг друга, как молекулы в обычных жидкостях; однако когда соль переходит в газообразное состояние, ионы Na^+ и Cl^- объединяются в нейтральные молекулы NaCl. При этом электроны должны быть смещены от сильно притягивающих их ионов Cl^- и несколько приближены к ионам Na^+, которые слабо притягивают их. Связь в молекулах NaCl в парообразном хлориде натрия оказывается чрезвычайно полярной, и обобществляемая атомами электронная пара сильно смещена в сторону атома хлора, однако разделение электронов в этом случае не такое полное, как у ионов Na^+ и Cl^-. Для преодоления сопротивления ионов необходимо затратить много энергии, чтобы из ионов Na^+ и Cl^- образовались молекулы NaCl, поэтому для получения парообразного хлорида натрия эта соль должна быть нагрета до высокой температуры. Этим и объясняются намного более высокие температуры кипения солей по сравнению с молекулярными соединениями (см. табл. 1-7).

1-3. ИОНЫ В РАСТВОРЕ

Хотя соли так трудно расплавить и еще труднее довести до кипения, многие из них легко растворяются в полярных жидкостях типа воды. Причина этого очень проста. Молекулы воды помогают разрушить кристаллы

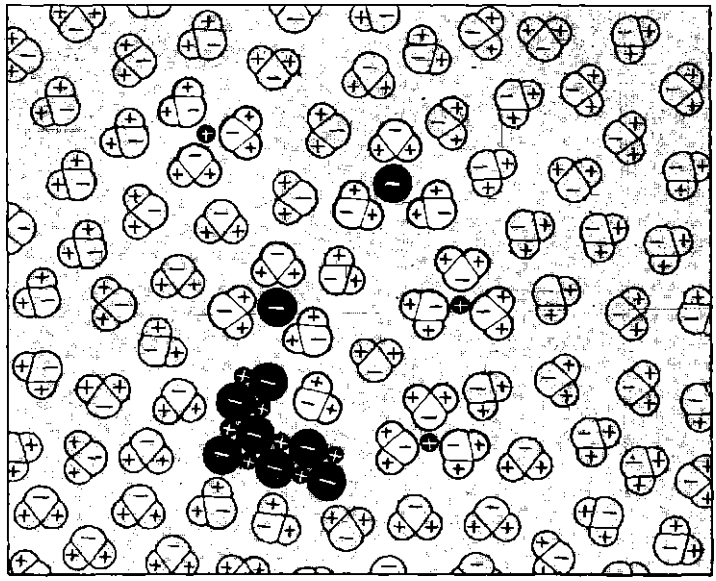


Рис. 1-7. Разрушение кристалла соли молекулами воды, сопровождающееся гидратацией ионов. Каждый ион соли в растворе окружен полярными молекулами воды, повернутыми к нему зарядами противоположного знака по сравнению с зарядом иона. Обусловленная этим электростатическая энергия гидратации компенсирует нарушение притяжения между ионами в кристалле соли [1].

соли, поскольку неполные положительные и отрицательные заряды на атомах полярных молекул воды (см. рис. 1-4) в какой-то мере заменяют собой положительные и отрицательные заряды, имевшиеся в кристаллической решетке. Рис. 1-7 схематически показывает, что происходит, когда такой кристалл, как хлорид натрия, растворяется в воде. Каждый положительно заряженный ион Na^+ окружается молекулами воды, которые обращены к нему отрицательно заряженными атомами кислорода, а каждый отрицательно заряженный ион Cl^- окружается молекулами воды, обращенными к нему своими положительно заряженными атомами водорода. Ионы из кристалла соли оказываются **гидратированными**. Если в результате гидратации устойчивость ионов, переходящих в раствор, становится больше их устойчивости в кристаллической решетке, соль растворяется. Хлорид натрия – хорошо известный всем пример растворимой соли. И, наоборот, если энергия гидратации слишком мала, то кристалл является более устойчивой формой и не растворяется в воде. Хлорид серебра, AgCl, и сульфат бария, $BaSO_4$, примеры нерастворимых солей. Когда кристалл растворяется, он не просто распадается на ионы, а разъединяется на ионы моле-

кулами жидкости, в которой происходит растворение (растворитель). Вот почему соли не растворяются в неполярных жидкостях, таких, как бензин (октан, C_8H_{18}): молекулы подобных растворителей не обладают остаточными зарядами в кристаллической решетке соли.

Растворы солей проводят электрический ток, и это их свойство сыграло чрезвычайно важную роль на первой стадии развития теорий химической связи. Электропроводность металлов обусловлена перемещением в них электронов; ионы металла при протекании через него электрического тока остаются на своих местах. Кристаллические соли вообще не проводят электрический ток, но если расплавить соль, положительные и отрицательные ионы при наличии электрического напряжения могут в жидкости направленно мигрировать в противоположные стороны. Подвижность ионов соли оказывается еще большей, если соль растворена в воде и, следовательно, если ее ионы гидратированы.

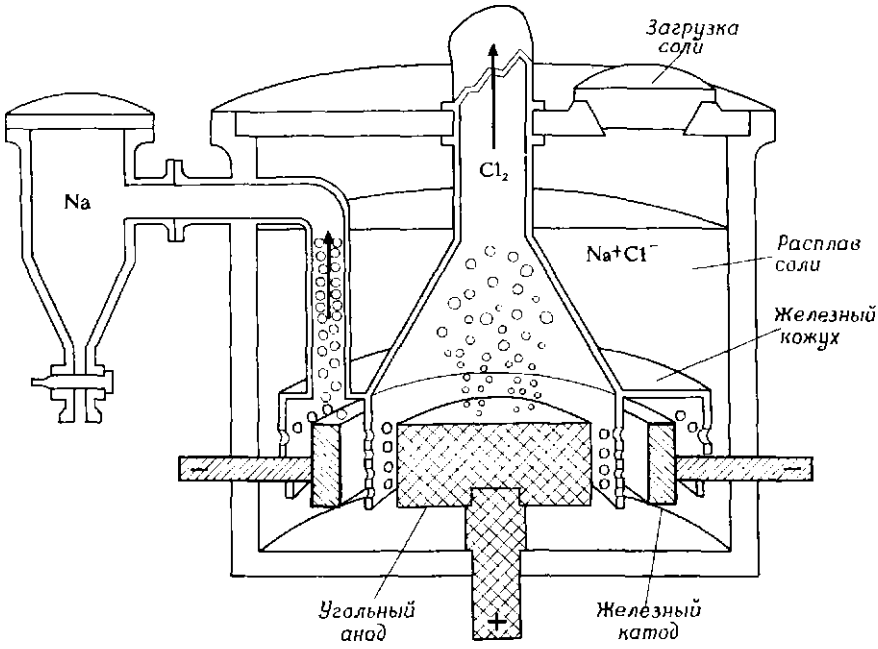


Рис. 1-8. Промышленный электролизер для получения металлического натрия и газообразного хлора из расплавленного NaCl. Жидкий натрий всплывает на поверхность расплава над катодом и выводится в накопительный резервуар. Газообразный хлор пробулькивает через расплав над анодом [1].

Одно из первых конкретных представлений о природе химической связи возникло на основании экспериментального исследования электролиза английским ученым Майклом Фарадеем (1791–1867). (**Электролиз** означает «разрыв на части при помощи электричества».) Если расплавить хлорид натрия, нагрев его выше 801°С, и погрузить в расплав два электрода (**катод** и **анод**), как показано на рис. 1-8, а затем пропустить через расплавленную соль электрический ток, на электродах начнут протекать **химические реакции**: ионы натрия будут мигрировать к катоду (где электроны поступают в расплав) и восстанавливаться там до металлического натрия

$$Na^{+} + e \quad (\text{с катода}) \rightarrow Na$$

Хлорид-ионы мигрируют в другом направлении – в сторону анода, отдают ему свои избыточные электроны и окисляются до газообразного хлора

$$Cl^{-} \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^{-} \ (\text{на анод})$$

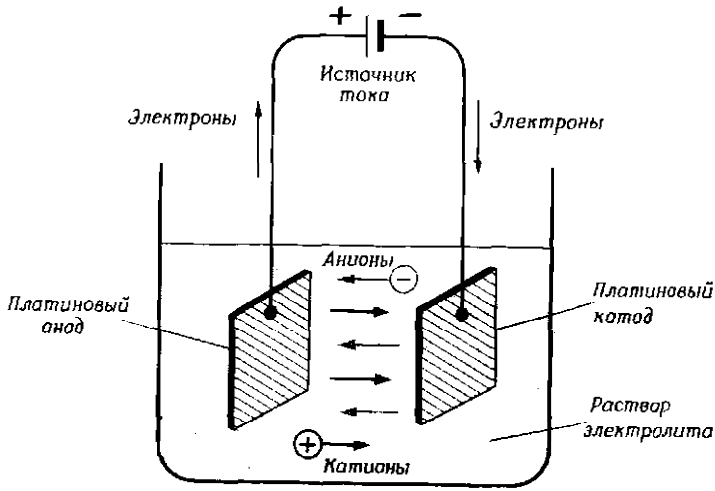


Рис. 1-9. Схематическое изображение электролитической ячейки. Для того чтобы в цепи мог проходить ток, жидкость должна содержать подвижные ионы; этому условию удовлетворяют расплавленные соли и растворы, содержащие гидратированные ионы. Вещество, способное проводить электрический ток в результате миграции ионов внутри него, называется *электролитом*. Если электролитом является раствор соли $CuCl_2$, которая диссоциирует (распадается) в нем на ионы Cu^{2+} и Cl^{-}, то при пропускании тока через ячейку ионы Cu^{2+} мигрируют по направлению к катоду и восстанавливаются там до металлической меди, а ионы Cl^{-} мигрируют по направлению к аноду и окисляются там до Cl_2, который выделяется в виде газа. Платиновые электроды используются потому, что они химически инертны и не вступают в реакцию.

Полная реакция представляет собой разделение хлорида натрия на составляющие его элементы:

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + \frac{1}{2}Cl_2$$

В этой реакции происходят восстановление ионов натрия и окисление хлорид-ионов. Электролиз может также осуществляться путем пропускания электрического тока через растворы солей (рис. 1-9). Если через раствор хлорида натрия в воде пропускать электрический ток, на аноде собирается газообразный хлор, но на катоде выделяется уже не металлический натрий, а газообразный водород

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow Na^+ + \frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (1\text{-}1)$$

Такой же результат получится, если сначала подвергнуть электролизу расплавленный хлорид натрия и получить при этом металлический натрий

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (1\text{-}2)$$

а затем погрузить полученный натрий в воду

$$Na + H_2O \rightarrow Na^+ + \frac{1}{2}H_2 + OH^-$$

Уравнение (1-1) представляет собой не что иное, как сумму уравнений (1-2) и (1-3), поскольку металлический натрий, являющийся продуктом реакции (1-2), расходуется в качестве реагента в реакции (1-3). Нет ничего удивительного в том, что при электролизе хлорида натрия в виде расплава и в виде раствора на катоде выделяются разные продукты. При наличии воды часть ее молекул H_2O диссоциирует на ионы H^+ и OH^-. Поскольку ион H^+ сильнее притягивает к себе электрон (обладает большим **сродством к электрону**), чем ион Na^+, ионы H^+ отнимают электроны у металлического натрия, в результате чего на аноде образуется H_2, а не Na, а ионы Na^+ остаются в растворе. В отличие от этого ионы Cu^{2+} имеют большее сродство к электрону, чем ионы H^+, поэтому анодным продуктом электролиза $CuCl_2$ является металлическая медь независимо от того, проводится ли электролиз в расплаве или в водном растворе (см. рис. 1-9). В табл. 1-8 указаны типичные продукты электролиза различных растворов и расплавов. Электрохимические реакции и устройство электролизеров подробно обсуждаются в гл. 19. В настоящий момент нас больше интересует то, что могут сказать электрохимические реакции о химической связи.

Фарадей изучил количественную взаимосвязь между электрическим зарядом, пропущенным через электролитическую ячейку, и мерой происходя-

Таблица 1-8

Продукты электролиза

Электролит	Продукт	
	на катоде	на аноде
Серная кислота (H_2SO_4) в H_2O	H_2	O_2
Сульфат натрия (Na_2SO_4) в H_2O	H_2	O_2
Хлорид натрия (NaCl) в H_2O	H_2	Cl_2
Иодид калия (KI) в H_2O	H_2	I_2
Сульфат меди ($CuSO_4$) в H_2O	Cu	O_2
Нитрат серебра ($AgNO_3$) в H_2O	Ag	O_2
Нитрат ртути [$Hg(NO_3)_2$] в H_2O	Hg	O_2
Нитрат свинца [$Pb(NO_3)_2$] в H_2O	Pb	O_2 и немного PbO_2
Расплавленный щелок (NaOH) (не раствор в H_2O!)	Na	O_2

щего при этом химического превращения. Установленные им закономерности называются **законами электролиза Фарадея**. На языке современных представлений об атомах и молекулах их можно сформулировать следующим образом:

1. Пропускание одного и того же электрического заряда через электролитическую ячейку всегда приводит к количественно одинаковому химическому превращению в данной реакции. Масса элемента, выделяемого на электроде, пропорциональна заряду (количеству электричества), пропущенному через электролитическую ячейку.

2. Для выделения на электроде 1 моля вещества, которое в процессе электрохимической реакции приобретает или теряет 1 электрон, необходимо пропустить через ячейку 96485 кулонов (Кл) электричества. Если в реакции принимает участие n электронов, для выделения моля продукта необходимо $n \cdot 96485$ Кл электричества.

Количество электричества, равное 96485 Кл, получило название **1 фарадей** и обозначается символом F. Законы Фарадея становятся очевидными, если принять во внимание, что 1 F – это просто заряд 1 моля электронов, т.е. $6{,}022 \cdot 10^{23}$ электронов. Множитель $6{,}022 \cdot 10^{23}$, позволяющий переходить от индивидуальных молекул к молям вещества, одновременно позволяет перейти и от 1 электронного заряда к 1 F электрического заряда. Разумеется, в свое время Фарадей ничего не знал ни о числе Авогадро, ни о заряде электрона. Однако из проведенных экспериментов он смог сделать вывод, что заряды на ионах кратны некоторой элементарной единице заряда, так что 96485 Кл электричества соответствуют 1 молю таких единиц. Термин *электрон* впервые появился в 1881 г.; его

ввел английский физик Дж. Стоней для обозначения элементарной единицы ионного заряда. Применять термин «электрон» к реальной отрицательно заряженной частице начали спустя еще 10 лет.

Пример 16

Запишите уравнения реакций, протекающих при пропускании электрического тока через расплавленную соль NaCl. Сколько граммов натрия и хлора выделится при пропускании 1 F электричества через электролитическую ячейку?

Решение

Уравнение реакции, протекающей на катоде: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$, а уравнение анодной реакции: $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$. Когда через расплавленную соль NaCl проходит 1 моль электронов (1 F), каждый электрон восстанавливает 1 ион натрия, в результате чего образуется 1 моль атомов натрия. Следовательно, на катоде выделяется 22,990 г Na. На аноде происходит удаление 1 моля электронов от 1 моля хлорид-ионов, после чего остается 1 моль атомов хлора, которые попарно соединяются, образуя 1/2 моля молекул Cl_2. Следовательно, масса газообразного хлора, выделяющегося на аноде, должна быть равна 35,453 г (что равно атомной массе Cl, или половине молекулярной массы Cl_2).

Пример 17

Сколько граммов металлического магния и газообразного хлора выделяется при пропускании 1 F электричества через электролитическую ячейку с расплавленным хлоридом магния, $MgCl_2$?

Решение

На катоде происходит реакция $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$, а на аноде - реакция $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$. Поскольку для восстановления каждого иона Mg^{2+} необходимо 2 электрона, 1 моля электронов хватит только для восстановления половины моля ионов магния, таким образом на катоде должно выделиться 12,153 г магния. (Атомная масса магния равна 24,305 г·моль$^{-1}$.) Как и в примере 16, на аноде окислится 1 моль ионов Cl^- и выделится половина моля, т.е. 35,453 г, газообразного Cl_2.

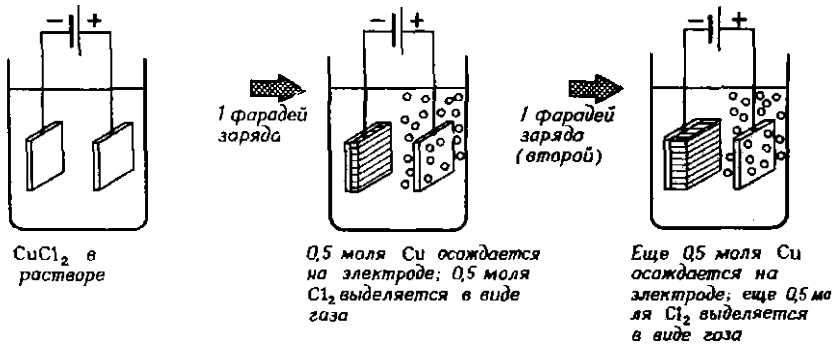
Пример 18

Основным промышленным способом получения металлического алюминия является электролиз расплавленных солей, содержащих ионы Al^{3+}. Определите величину электрического заряда, в фарадеях и кулонах, который должен быть пропущен через расплав для получения 1 кг металла.

Решение

1 кг алюминия содержит 1000 г/26,98 г·моль$^{-1}$ = 37,06 моля атомов. Поскольку на выделение каждого атома алюминия необходимо 3 электрона, на 37,06 моля атомов потребуется 3·37,06 = 111,2 моля электронов. Это количество электричества эквивалентно 111,2F, или 10 730 000 Кл.

а $Cu^{2+} + 2Cl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$



б $Ag^+ + Cl^- \rightarrow Ag + \frac{1}{2}Cl_2$

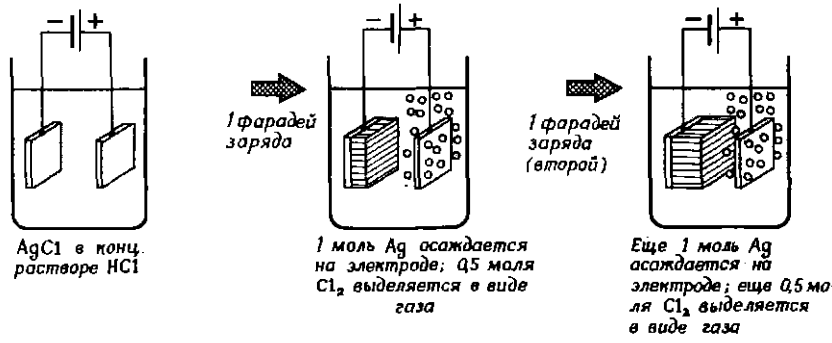


Рис. 1-10. Иллюстрации к законам электролиза Фарадея.
а – для восстановления каждого иона Cu^{2+} требуются два электрона, а для восстановления 1 моля меди – 2 моля электронов ($2F$). При протекании через электролизер заряда в 1 фарадей происходит окисление 1 моля ионов Cl^- в 1/2 моля газообразного Cl_2;
б – для восстановления 1 моля ионов Ag^+ до металлического серебра требуется только 1 фарадей заряда, следовательно, заряд иона Ag^+ равен +1. Газообразный хлор выделяется в таком же количестве в расчете на каждый фарадей прошедшего через ячейку заряда, как и в случае *а*.

Пример 19

Протекание электронов со скоростью 1 Кл в секунду (Кл·с$^{-1}$) представляет собой ток силой в 1 ампер (А). Сила тока при промышленном электролитическом получении алюминия обычно достигает 20 000–50 000 А. Допустим, что электролизер действует при силе тока 40 000 А (40 000 Кл·с$^{-1}$). Какое время понадобится при этом для получения 1 кг металлического алюминия? (См. пример 18.)

Решение

С учетом сказанного в решении примера 18 время, необходимое для получения 1 кг алюминия в указанных условиях, составит

$$\frac{10\,730\,000 \text{ Кл}}{40\,000 \text{ Кл}\cdot\text{с}^{-1}} = 268 \text{ с} = 4.5 \text{ мин}$$

Законы Фарадея схематически иллюстрируются рис. 1-10. Мы разобрали действие этих законов, уже зная о зарядах на различных ионах и о том, что 96 485 Кл представляют собой суммарный заряд $6{,}022 \cdot 10^{23}$ электронов. Исторически все происходило наоборот: Фарадей и другие ученые использовали опыты по электролизу для установления зарядов на ионах. Ход их рассуждений можно понять, рассматривая табл. 1-9. Если для выделения 1 моля меди требуется вдвое больше электричества, чем для выделения 1 моля серебра (предполагается, что мы уже знаем атомные массы этих двух металлов и можем вычислить молярные массы каждого из них),

Таблица 1-9

Установление ионных зарядов при помощи электролиза

Продукты электролиза	Электрод	Количество электричества на моль выделяющихся атомов, фарадей	Ион в растворе
Серебро, Ag	Катод	1[а]	Ag^+
Хлор, Cl_2	Анод	1	Cl^-
Медь, Cu	Катод	2	Cu^{2+}
Водород, H_2	Катод	1	H^+
Иод, I_2	Анод	1	I^-
Кислород[б], O_2	Анод	2	O^{2-}
Цинк, Zn	Катод	2	Zn^{2+}

[а] Например, при электролизе раствора нитрата серебра в течение 1 ч при пропускании тока силой 0,5 А выделяется 2,015 г серебра, т.е. 2,015·107,9 = 0,0187 моля серебра.

$$\frac{(0.5 \text{ Кл}\cdot\text{с}^{-1})\cdot 3600 \text{ с}}{96\,485 \text{ Кл}\cdot F^{-1}} = 0{,}0187\ F$$

[б] На самом деле кислород O_2 образуется в результате сложной электродной реакции. Частицы O^{2-} могут существовать в расплавленных оксидах, но в воде O^{2-} превращаются в $2OH^-$ в результате реакции с молекулами воды.

то нетрудно сообразнть, что заряд иона меди вдвое больше заряда нона серебра. В табл. 1-9 указано число фарадеев заряда, необходимое для высвобождения 1 моля различных элемеитов, или, что то же самое,– число зарядов (положительных или отрицательных) на ионах каждого из этих элементов.

1-8. ИОНЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Еще во времена Бенджамина Франклина и Джона Дальтоиа высказывалось предположение, что силы взаимодействня между частицами материи должны иметь главным образом электрическое происхождение. Однако поскольку одноименные заряды отталкиваются друг от друга, существовало неправильное мнение, что между одинаковыми атомами не могут возникать связи; тем не менее в настоящее время все хорошо знают, что большинство распространенных газов состоит из двухатомных молекул: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2 и т.д. Эта грубая ошибка привела к почти полувековой путанице с молекулярной структурой и атомными массами: так, полагали, что газообразный водород описывается формулой H, а не H_2, воду описывали формулой HO вместо H_2O, а кислороду приписывали атомную массу 8 вместо 16. Лишь в 1913 г. Льюис ввел представление о том, что электронные пары являются тем «клеем», который соединяет между собой атомы с образованием ковалентных связей, однако теоретическое объяснение роли электронных пар было дано спустя еще 20 лет. Опыты Фарадея показали, что заряды на ионах всегда кратны некоторым элементарным единицам заряда, причем моль этих зарядов составляет $1F$, а Стоней назвал эту элементарную единицу заряда *электроном*. Однако Стоней отнюдь не отождествлял электрон с какой-либо частицей, которую можно было попытаться изолировать и исследовать.

То, что электроны являются реальными частицами, которые могут быть присоединены к атомам или удалены от них, было установлено физиками, изучавшими влияние электричества на свойства газов. Они обнаружили, что если к двум электродам, впаянным в стеклянную трубку (круксова трубка), в которой находится разреженный газ, приложено напряжение около 10000 вольт (В), в трубке возникает светящийся разряд (рис. 1-11). Такой разряд происходит в рекламных неоновых трубках. Электрическое напряжение отрывает от атомов газа электроны и заставляет их двигаться по направлению к аноду, а положительно заряженные ионы – к катоду трубки. Движущиеся в трубке электроны (катодные лучи) можно наблюдать, поставив на их пути экран, покрытый слоем сульфида цинка, на котором электроны вызывают свечение. Если на пути электронов внутри трубки установить легчайшее колесико с лопастями, то под действием потока электронов оно будет вращаться. Двигаясь к аноду, катодные лучи сталкиваются с атомами газа и заставляют их испускать свет, что и является причиной возникновения светящегося разряда. Цвет разряда может быть разным в зависимости от того, какой газ находится внутри трубки.

Если перед катодом поставить металлическую пластинку со щелью,

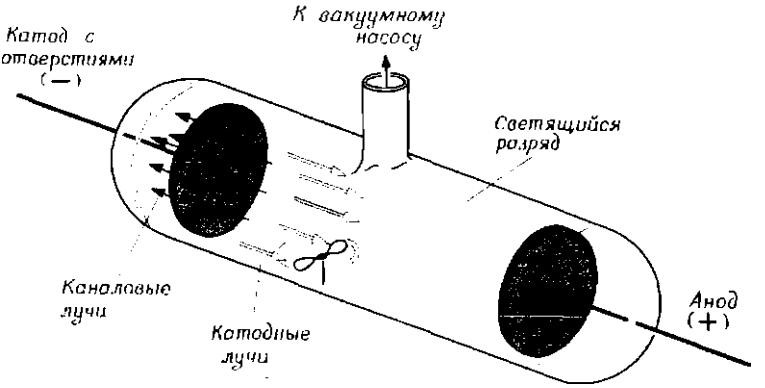


Рис. 1-11. Круксова трубка. Если к двум электродам, которые впаяны в стеклянную трубку, содержащую разреженный газ, приложено высокое напряжение (порядка 10 000 В), оно вызывает разрушение молекул газа на электроны и положительные ионы. Электроны устремляются по направлению к аноду и образуют так называемые *катодные лучи*, а положительные ионы устремляются по направлению к катоду и образуют так называемые *каналовые лучи*. Если в катоде проделаны отверстия (каналы), положительные ионы проходят сквозь них и вызывают свечение того края стеклянной трубки, в который они попадают. Если на пути катодных лучей поместить легчайшую вертушку, они заставят ее вращаться. Когда электроны, образующие катодные лучи, движутся по направлению к аноду, они сталкиваются с молекулами газа и это приводит к возникновению светящегося разряда, знакомого всем по рекламным неоновым трубкам.

можно получить тонкий пучок катодных лучей, т. е. электронов. Этот пучок отклоняется электрическим и магнитным полями, и характер отклонения позволяет заключить, что частицы пучка несут на себе отрицательные заряды. Относительная величина отклонения **каналовых лучей** (положительных ионов) и **катодных лучей** (отрицательных электронов) показывает, что частицы, образующие катодные лучи, очень легкие, а положительные ионы почти настолько же тяжелые, как и исходные атомы, из которых они получены. Конкретный состав каналовых лучей зависит от того, какой газ содержится в трубке, а катодные лучи одинаковы для всех газов. Дж. Дж. Томсон (1856–1940) предположил, что частицы, образующие катодные лучи, представляют собой не что иное, как гипотетические «электроны» Стонея, а в 1897 г. он нашел способ, измерив отклонения пучка катодных лучей в электрическом и магнитном полях, вычислить отношение заряда этих частиц к их массе (e/m). Томсон установил, что

$$\frac{e}{m} = 1{,}76 \cdot 10^8 \text{ Кл} \cdot \text{г}^{-1}$$

Пример 20

Предположим, что частицы, которые, согласно Томсону, образуют катодные лучи, представляют собой электроны Стонея и Фарадея и что $1\,F$ – это заряд 1 моля электронов. Вычислите массу 1 электрона.

Решение

Заряд 1 электрона равен

$$e = \frac{1\,F}{N} = \frac{96\,485\ \text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}}{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{электрон}\cdot\text{моль}^{-1}} = 1{,}602\cdot10^{-19}\ \text{Кл}$$

Отсюда

$$m = \frac{1{,}602\cdot10^{-19}\ \text{Кл}}{1{,}76\cdot10^{8}\ \text{Кл}\cdot\text{г}^{-1}} = 0{,}910\cdot10^{-27}\ \text{г}$$

Круксовы трубки и прибор Томсона являются предшественниками современного масс-спектрометра (рис. 1-12). Это очень важный научный прибор для измерения массы, приходящейся на единицу заряда, любого веще-

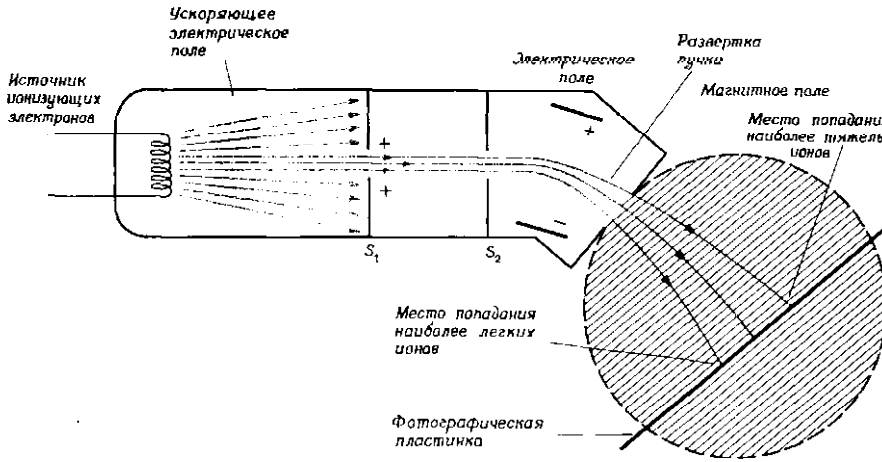


Рис. 1-12. Схема действия масс-спектрометра. Электроны, испускаемые ионизующим источником, бомбардируют молекулы газа, что приводит к образованию положительных ионов. Эти ионы ускоряются электрическим полем и затем проходят через коллимирующие щели (S_1 и S_2), которые формируют узкий пучок ионов. Этот пучок отклоняется в электрическом поле и приобретает веерообразную развертку, так как ионы, движущиеся с различными скоростями, отклоняются электрическим полем по-разному. Коллимирующие щели устроены так, что они пропускают к месту развертки пучка только ионы, движущиеся строго вдоль оси трубки. Затем магнитное поле вновь фокусирует пучок таким образом, что все ионы с одинаковым отношением заряда к массе попадают в одно место на фотографической пластинке.

ства, из которого можно получить положительно заряженные частицы*. Масс-спектрометрия позволяет проводить прямые измерения атомной массы элементов, а также устанавливать наличие различных изотопов элемента и даже осуществлять их количественное разделение. Определяя массу фрагментов, на которые распадаются молекулы при их бомбардировке электронами в масс-спектрометре, химики-органики получают важные сведения о молекулярной структуре вещества. (При создании во время второй мировой войны атомной бомбы в США масс-спектрометры использовали для извлечения делящегося изотопа ^{235}U из его природной смеси с изотопом ^{238}U, несмотря на то что чрезвычайно низкие давления, которые необходимо обеспечивать для работы масс-спектрометра, создавали большие трудности при реализации этого метода в промышленных масштабах.)

Хотя отношение заряда электрона к его массе было измерено Томсоном в 1897 г., абсолютную величину заряда электрона удалось установить только в 1911 г., когда Роберт Милликен (1868–1953) поставил остроумный опыт, иллюстрируемый рис. 1-13. Он впрыскивал пульверизатором мельчайшие капельки масла между горизонтально расположенными пластинами конденсатора и затем облучал эти капельки рентгеновскими лучами. Возникающие при ионизации воздуха электроны прилипали к капелькам масла, на которых таким образом возникало один, два или несколько электронных зарядов. Милликен сначала измерял скорость свободного падения заряженных капелек в воздухе с известной вязкостью. Затем он измерял напряжение, которое необходимо приложить к пластинам конденсатора, чтобы заставить капельки масла неподвижно повиснуть между пластинами. Он вычислил, что заряд на любой капельке масла всегда представляет собой целое кратное величины $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл, и пришел к правильному выводу, что это и есть заряд 1 электрона.

Разобранный выше пример 20 на самом деле нельзя решать указанным там образом. Мы смогли получить ответ только благодаря тому, что знаем значение числа Авогадро. В действительности результаты опыта Милликена как раз дают *один из способов вычисления числа Авогадро.*

Пример 21

Предположим, вам неизвестно значение числа Авогадро, но вы знаете, что фарадей – это заряд, необходимый для восстановления 1 моля ионов Na^+, т.е. для соединения каждого иона с одним электроном (как представлял его Милликен). Вычислите число ионов в 1 моле, т.е. число Авогадро.

Решение

$$N = \frac{96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}}{1{,}6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ ион} \cdot \text{моль}^{-1}$$

* В последнее время появился также метод масс-спектрометрии отрицательных ионов. *Прим. перев.*

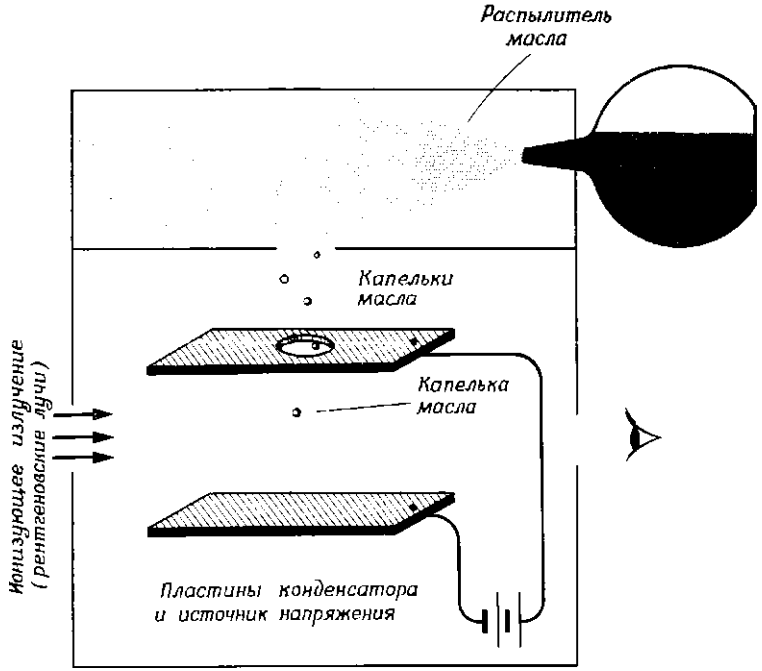


Рис. 1-13. Опыт Милликена по определению заряда электрона. Крошечные капельки масла впрыскиваются в пространство между горизонтально расположенными пластинами конденсатора. Капельки свободно падают в воздухе, а за их движением наблюдают в микроскоп. Радиус капельки вычисляют по окончательной скорости ее падения с учетом вязкости воздуха. Воздух ионизуют рентгеновскими лучами, и отрицательно заряженные частицы (электроны) прилипают к капелькам масла. Заряд на капельке можно определить по напряжению, которое следует приложить к пластинам конденсатора, чтобы заставить капельку повиснуть неподвижно в результате установления равновесия между силой земного притяжения и силой электростатического взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атом состоит из положительно заряженного **ядра**, которое окружено таким числом отрицательно заряженных **электронов**, что в целом атом оказывается электрически нейтральным. Ядро в свою очередь состоит из положительно заряженных **протонов** и нейтральных **нейтронов**; масса каждой из этих частиц приблизительно равна 1 а.е.м. Масса электрона приблизительно равна 1/1836 части массы протона; заряд электрона равен по величине, но противоположен по знаку заряду протона. Суммарное число протонов в ядре (и электронов в нейтральном атоме) называется **атомным номером** Z. Суммарное число протонов и нейтронов в атоме называется

его **массовым числом**, а масса атома, выраженная в атомных единицах массы, называется его **атомной массой**. Атомная масса всегда несколько меньше суммы масс частиц, входящих в состав атома, поскольку при образовании атома из этих частиц часть массы превращается в энергию и выделяется в виде излучения (**дефект массы**).

Все атомы с одинаковым числом протонов и, следовательно, с одинаковым атомным номером рассматриваются как атомы одного **элемента** и обозначаются одно- или двухбуквенным символом. Атомы одного элемента с различным числом нейтронов называются **изотопами** данного элемента. Для обозначения изотонов слева от символа элемента при помощи верхнего индекса указывают массовое число (например, ^{37}Cl). Иногда слева от символа элемента нижним индексом указывают также атомный номер, или, как чаще говорят, **порядковый номер элемента** (например, $^{37}_{17}$Cl), хотя это вовсе не обязательно, поскольку название элемента и его порядковый номер полностью определяются символом элемента. Каждый изотоп элемента имеет собственную атомную массу, а **естественная атомная масса** представляет собой средневзвешенное значение из этих изотопных масс; усреднение производится в соответствии с естественным содержанием каждого изотопа в природе.

Совокупность атомов, удерживаемых вместе химическими связями, называется **молекулой**. Обычно (хотя далеко не всегда) образование связей в молекуле можно объяснить существованием электронных пар, каждая из которых связывает между собой два атома. Такая связь, образуемая электронной парой, называется **ковалентной связью**. Сумма атомных масс всех атомов в молекуле дает ее **молекулярную массу**. Хотя атомы, относящиеся к различным молекулам, непосредственно не связываются друг с другом, все молекулы обладают некоторой «липкостью» и притягиваются к другим молекулам. Эти **вандерваальсовы силы притяжения** заставляют молекулы газа слипаться друг с другом, образуя жидкость, если температура становится достаточно низкой; под действием тех же сил молекулы жидкости выстраиваются в правильную кристаллическую решетку, когда температура вещества понижается еще больше. Температуры, при которых происходят два указанных перехода, называются соответственно **температурой кипения** ($T_{кип}$) и **температурой плавления** ($T_{пл}$).

Если два атома отличаются по присущей им способности притягивать электроны, т. е. по **электроотрицательности**, то электронная пара, при помощи которой между ними создается химическая связь, смещается в сторону атома с большей электроотрицательностью и на нем возникает отрицательный заряд, а на другом атоме – положительный заряд. Такие связи и молекулы, в которых они имеются, называются **полярными**. Полярные молекулы не только притягиваются друг к другу, но и могут притягивать к себе положительные или отрицательные ионы. Температуры кипения и плавления веществ с полярными молекулами выше, чем можно ожидать, судя только по величине вандерваальсовых сил притяжения, поскольку полярность молекул обусловливает появление дополнительных сил межмолекулярного притяжения.

Атомные и молекулярные массы измеряют в шкале **атомных единиц массы** (а.е.м.), согласно которой 1 а.е.м. определяется как одна двенадцатая (точно) часть массы атома ^{12}C. Масса химического вещества (атомов, молекул или ионов), численно равная его атомной массе, но выраженная в граммах, определяется как 1 **моль** этого вещества. 1 моль любого вещества – атомов, молекул или ионов – содержит всегда одинаковое число частиц этого вещества. Это свойство делает моль удобной мерой счета частиц, осуществляемого просто путем их взвешивания. Таким образом, атомные и молекулярные массы могут измеряться в граммах на моль либо в атомных единицах массы (а.е.м.) на молекулу (или атом).

Некоторые атомы, в частности атомы металлов, слабо удерживают свои электроны и способны терять один, два или больше электронов, превращаясь в положительно заряженные **ионы**, или **катионы**. Атомы многих неметаллов, а также группы атомов, наоборот, присоединяют к себе один или несколько отрицательных зарядов, превращаясь в отрицательно заряженные ионы, или **анионы**. **Соль** – это соединение определенного числа катионов и анионов, которое обладает нулевым результирующим зарядом. Общеизвестная поваренная соль NaCl содержит равное число ионов Na^+ и Cl^-. Оттягивание или полное удаление электронов от частицы называется ее **окислением**, а присоединение или приближение электронов к частице называется ее **восстановлением**. Поскольку в химических реакциях никогда не происходит образования или уничтожения электронов, окисление одного вещества всегда сопровождается восстановлением какого-либо другого вещества.

Простые анионы, образованные в результате присоединения электронов к отдельным атомам, получают названия путем добавления к названию атома окончания *-ид*, например хлорид-ион (Cl^-), сульфид-ион(S^{2-}). Для комплексных ионов, образованных атомом неметалла с кислородом, высшее и низшее состояния окисления центрального атома различаются при помощи суффиксов *-ат* и *-ит*. Состояние окисления катионов металлов (см. также гл. 10) указывается римской цифрой после названия металла, например ионы Fe^{3+} называются ионами железа(III).

Хотя соли не состоят из отдельных молекул и поэтому, строго говоря, не имеют молекулярной массы, им приписывают обычные химические формулы, которые выражают простейшим возможным способом общий состав соли. Масса одного моля таких формульных единиц соли называется ее **формульной массой**, но обычно продолжают говорить о «молекулярной массе» соли. Так, хлорид магния содержит один ион Mg^{2+} на каждые два иона Cl^-, в результате чего его суммарный заряд оказывается равным нулю, химическая формула этой соли $MgCl_2$, а ее молекулярная масса равна 95,211 г.

Координационным числом центрального атома в комплексном ионе или молекуле называют число атомов или химических групп, непосредственно присоединенных к данному атому. В качестве присоединенных к нему групп могут выступать либо простые ионы типа O^{2-} или Cl^-, либо молекулы, например аммиак NH_3 или вода H_2O. Максимальное

координационное число данного центрального атома зависит от размеров этого атома и размеров окружающих его групп. Наиболее распространенными координационными числами являются 2, 3, 4 и 6.

Соли имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем молекулярные вещества, потому что для разрушения их устойчивой кристаллической решетки необходима большая тепловая энергия; еще большая тепловая энергия требуется для того, чтобы заставить положительные и отрицательные ионы обобществить свои электроны и объединиться в нейтральные молекулы, способные перейти в газовую фазу. Однако многие соли хорошо растворяются в воде, поскольку притяжение со стороны полярных молекул воды позволяет компенсировать притяжение между ионами кристалла. Ионы, окруженные в растворе полярными молекулами воды, называются **гидратированными**. Бензин и другие неполярные жидкости неспособны растворять соли, поскольку они не гидратируют ионы (точнее, не **сольватируют** их, так как в этом случае растворителем является не вода).

Если электрический ток пропускают через расплав или раствор соли, прохождение тока осуществляется ионами, мигрирующими в противоположных направлениях. На **катоде**, где электроны поступают в соляную среду, катионы металла восстанавливаются до свободного металла. На **аноде**, где электроны перетекают из соли обратно во внешнюю цепь, анионы окисляются с образованием свободных неметаллических элементов. Этот процесс называется **электролизом**. Фарадей установил строгое соотношение между величиной заряда, прошедшего через прибор для электролиза, и количественной мерой происходящего при этом химического превращения: 96 485 Кл заряда должны приводить к выделению 1 моля каждого продукта, в котором превращение затрагивает 1 электрон на ион. Величина, равная 96 485 Кл, представляет собой просто заряд 1 моля электронов и называется **фарадеем** (1 F) заряда.

Электроны как отдельные частицы исследовались физиками, занимавшимися изучением электрических разрядов в разреженных газах при больших напряжениях. Катодные лучи представляют собой пучок электронов, оторванных от атомов газа. Дж. Дж. Томсон, изучая отклонение катодных лучей в электрическом и магнитном полях показал, что эти лучи образованы отрицательно заряженными частицами, и измерил отношение заряда этих частиц к их массе. Милликен завершил эти исследования, поставив опыт с капельками масла, благодаря которому удалось измерить заряд электрона. В сочетании с результатами Фарадея это позволило вычислить **число Авогадро**, т. е. число электронов, составляющих 1 F заряда, или число частиц в моле любого вещества. Масс-спектрометр, потомок газоразрядных трубок Крукса и Томсона, представляет собой современный аналитический прибор, в котором измеряется отношение заряда к массе любой атомной или молекулярной частицы, несущей на себе электрический заряд.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Из каких частиц состоят ядра атомов? Каким зарядом обладают различные субатомные частицы? Имеет ли ядро в целом электрический заряд, положителен он или отрицателен?
2. С учетом вашего ответа на вопрос 1 объясните, почему атом электрически нейтрален.
3. Какие частицы внутри атома определяют его химические свойства? Почему?
4. Чем отличаются атомная масса, атомный (порядковый) номер и массовое число? Какая из этих характеристик более всего связана с химическим поведением атома и почему? Как называются все атомы с одинаковым атомным номером?
5. Что такое изотопы? Имеют ли все изотопы одного элемента а) одинаковую атомную массу? б) одинаковый атомный (порядковый) номер? в) одинаковое массовое число?
6. Как выбирают символ элемента? Как он связан с названием элемента?
7. Если указан изотоп барий-138, что характеризует число 138 – его атомную массу, порядковый номер или массовое число? Сколько протонов, электронов и нейтронов содержится в атоме изотопа барий-138? Какая из записей этого изотопа верна: а) $_{138}$Ba, б) ^{138}Ba или в) Ba$_{138}$?
8. Атомная масса природного бария равна 137,34 г·моль$^{-1}$. Укажите три причины, по которым это значение не совпадает с числом 138, указанным в вопросе 7.
9. Что такое дефект массы и энергия связи и как они связаны с атомной массой?
10. Как связаны атомные массы элементов, указанные в таблице на внутренней стороне обложки с атомными массами изотопов соответствующих элементов?
11. Что называется молекулой? Какая связь образуется между двумя атомами в молекуле при обобществлении ими электронной пары?
12. Укажите молекулярные формулы водорода, хлора, кислорода, воды, метана, метанола, сероводорода и аммиака.
13. Какую форму имеют молекулы, перечисленные в вопросе 12? Изобразите расположение связей вокруг центрального атома в молекуле воды, сероводорода, аммиака и метана.
14. Как связана молекулярная масса молекулы с атомными массами входящих в нее атомов?
15. Сколько молекул хлора содержится в 1 моле газообразного хлора? Сколько атомов хлора содержится в 1 моле газообразного хлора?
16. Сколько молей молекул газообразного водорода можно получить из 1 моля атомарного водорода?
17. Почему газы при достаточном понижении температуры конденсируются в жидкости? Почему жидкости, когда их температура становится еще ниже, затвердевают, превращаясь в кристаллы?

18. Почему температуры плавления и кипения веществ, состоящих из полярных молекул, выше, чем у веществ, состоящих из неполярных молекул такого же размера?
19. Почему температуры плавления и кипения солей намного выше, чем даже у веществ из полярных молекул?
20. Что такое электроотрицательность? Как влияет на свойства связи между двумя атомами наличие у них разности электроотрицательностей?
21. Что такое моль вещества? Где содержится больше частиц: в моле водорода или в моле метана?
22. Если бы молекулы водорода и метана, упомянутые в вопросе 21, были превращены в атомы, из чего получилось бы больше атомов? Сколько атомов можно получить из 1 моля метана?
23. Сколько молей атомов кислорода необходимо для получения 1 моля молекул воды? Скольким молям газообразного молекулярного кислорода соответствует это?
24. Какой из атомов более электроотрицателен, Na или Cl? Как это определяет заряды на ионах в хлориде натрия NaCl?
25. Что называется солью? Хлорид натрия представляет собой соль, содержащую равные количества анионов и катионов. Почему некоторые соли содержат неравные количества катионов и анионов?
26. Имеются ли в соли молекулы? Каков смысл выражения «молекулярная масса» применительно к солям? Сколько ионов натрия содержится в 1 моле хлорида натрия?
27. Какой заряд – положительный или отрицательный – должен иметь гидрид-ион, если судить по суффиксу *-ид*? Примером вещества, содержащего такие ионы, является гидрид лития, LiH. Соответствует ли это ответу, который вы дали на поставленный выше вопрос?
28. Хлорид меди(I) описывается формулой CuCl. Почему BeO не означает оксида бериллия(I)? Что означает BeO?
29. Как следует назвать ионы Cu^{2+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}?
30. Что такое окисление и восстановление?
31. Кислород более электроотрицателен, чем любой другой элемент, за исключением фтора. Как, пользуясь определением окисления, приведенным в данной главе, объяснить, что соединение кислорода с другими элементами равнозначно окислению этих элементов? Если медь окисляется кислородом до Cu^{2+}, какое вещество восстанавливается при этом?
32. Что означают приставки *пер-* и *гипо-* в названиях оксианионов (кислородсодержащих анионов) хлора?
33. Как проводят электрический ток расплавы солей? Как проводят электрический ток растворы солей?
34. Что такое электролиз? На какой электрод перетекают электроны в веществе, подвергаемом электролизу? На каком электроде происходит восстановление?
35. К какому из электродов мигрируют анионы? Как объяснить, почему ионы с такими зарядами должны называться «анионами»?

36. Греческая приставка *ката-* означает «прочь», как, например, в слове катапульта, а *ана-* означает «назад». Как, пользуясь представлениями о направлении тока электронов, объяснить, почему катод и анод в электролитической ячейке получили соответствующие названия?
37. Каково соотношение между величиной электрического заряда, прошедшего через электролитическую ячейку, и количественной мерой осуществляемой при этом химической реакции? Что представляет собой 1 *F* заряда и что эта величина означает на атомном уровне?
38. Какое количество электричества в фарадеях требуется для восстановления 10 молей ионов трехвалентного железа до металлического железа? Выразите эту величину в кулонах. Какое время займет этот электролитический процесс при силе тока 10 А?
39. Каким образом Дж. Дж. Томсон показал, что катодные лучи состоят из дискретных частиц? Как он показал, что эти частицы несут отрицательный заряд? Мог ли он измерить заряд, приходящийся на одну частицу?
40. Каким образом Милликен измерил заряд электрона?
41. Как можно на основании исследований Фарадея и Милликена определить значение числа Авогадро?

Символы элементов

1. Названия семи известных элементов начинаются с буквы «н». Каким образом из названий этих элементов образованы их символы, что при этом не возникает путаницы?
2. Названия семи известных элементов начинаются с буквы «р». Как различаются эти элементы при помощи их символов? Один из этих символов начинается совсем не с буквы R. Что это за элемент и откуда, по вашему мнению, произошел его символ?

Ожидаемые атомные массы

3. Сколько протонов и нейтронов содержится в атоме изотопа алюминий-27? Сколько электронов имеется в этом атоме? Какова его ожидаемая атомная масса? Сравните ее с наблюдаемым значением, приведенным в таблице атомных масс элементов; учтите при этом, что алюминий имеет всего один естественный изотоп. Как объяснить расхождение в этих атомных массах?
4. Какова ожидаемая атомная масса изотопа ниобий-93? Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в каждом его атоме? ^{93}Nb представляет собой единственный естественный изотоп ниобия. Совпадает ли вычисленное вами значение его атомной массы со значением, указанным на внутренней стороне обложки книги? Чем объяснить расхождение между этими значениями?

Строение атома

5. Сколько электронов, протонов и нейтронов содержится в атоме азота-14? Как записать символ этого изотопа, указав верхний и нижний индексы? Во что превратился бы атом азота-14, если бы в составе его ядра появился еще один нейтрон? Как это повлияло бы на число электронов вокруг ядра? Во что превратился бы атом азота-14, если бы в составе его ядра появился еще один протон? Как это повлияло бы на полное число электронов в атоме?
6. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме серы-32? Как записать атомный символ этого изотопа, указав верхний и нижний индексы? Во что превратился бы этот атом, если бы из его ядра был удален один нейтрон, и как это должно было повлиять на число имеющихся электронов? Что случилось бы, если вместо этого из ядра был удален один протон и как это повлияло бы на число имеющихся у атома электронов?

Естественная атомная масса

7. Элемент цинк, Zn, имеет пять устойчивых изотопов, естественное содержание которых и соответствующие атомные массы таковы:
   а) 48,89% 63,9291 а.е.м.
   б) 27,81% 65,9260 а.е.м.
   в) 4,11% 66,9271 а.е.м.
   г) 18,54% 67,9249 а.е.м.
   д) 0,62% 69,9253 а.е.м.
   Сколько протонов и нейтронов содержится в ядре каждого из этих изотопов? Каков символ каждого изотопа? (Запишите их, указывая только верхний индекс.) Чему равна средняя атомная масса цинка, встречающегося в естественных условиях?
8. Пользуясь данными, приведенными в таблице атомных масс элементов, укажите, состоит ли, по вашему мнению, встречающийся в естественных условиях стронций из одного изотопа или из большего числа изотопов. Воспользуйтесь каким-либо доступным справочником, чтобы выяснить, сколько изотопов имеется у стронция и каково их относительное содержание (в процентах) в естественных условиях. По этим данным вычислите среднюю атомную массу стронция и сопоставьте ваш ответ со значением, приведенным в таблице.
9. Медь, встречающаяся в естественных условиях, представляет собой смесь двух изотопов, один из которых имеет относительное содержание 69,09% и атомную массу 62,9298 а.е.м. атом $^{-1}$. Какова атомная масса второго изотопа меди? Для ответа на этот вопрос воспользуйтесь значением естественной атомной массы, указанным в таблице атомных масс элементов.
10. Галлий имеет два изотопа с атомными массами 68,9257 и 70,9249. Сколько протонов и нейтронов содержится в атомах галлия каждого типа? Каково относительное естественное содержание каждого изотопа? Для ответа на этот вопрос воспользуйтесь средним значением

атомной массы галлия, приведенным в таблице атомных масс элементов.

Число Авогадро

11. Где содержится больше атомов, в 1 г бора или в 1 г алюминия? Сколько атомов каждого из этих элементов содержится в указанном количестве вещества? Где содержится больше атомов, в 1 моле бора или в 1 моле алюминия?
12. Где содержится больше атомов, в 1 моле неона или в 1 моле натрия? Сколько атомов каждого из этих элементов содержится в указанном количестве вещества? В скольких граммах натрия содержится столько же атомов, сколько их имеется в 1 г неона?
13. Сколько атомов содержится в 0,00745 г вольфрамовой проволоки?
14. Какова масса в граммах $7.63 \cdot 10^{20}$ атомов мышьяка?

Молекулярная масса

15. Какова молекулярная масса тетрабромида углерода CBr_4? Сколько молекул содержится в 8,50 г парообразования CBr_4?
16. Сколько атомов азота содержится в 25.00 г N_2O_4? Сколько молей газообразного N_2 выделится из этого количества вещества, если его разложить на N_2 и O_2?
17. Определите молекулярную массу щавелевой кислоты, $(COOH)_2$ или HOOC—COOH. Сколько граммов углерода содержится в 100 г щавелевой кислоты?
18. Чему равна молекулярная масса аланина (α-аминопропионовой кислоты, $C_3H_7O_2N$)?

Закон сохранения массы

19. Наиболее распространенная медная руда содержит Cu_2O; ее превращают в металлическую медь путем нагревания с углеродом в виде кокса или древесного угля. Реакция протекает по уравнению

$$2Cu_2O + C \rightarrow 4Cu + CO_2$$

Каково относительное содержание меди по весу в Cu_2O (в процентах)? Сколько граммов меди приходится на 1 кг чистой руды? Сколько граммов углерода требуется для проведения полной реакции с 1 кг медной руды? Сколько при этом выделяется диоксида углерода (в граммах и в молях)? Покажите на основании ваших расчетов, что суммарная масса руды и углерода совпадает с суммарной массой меди и CO_2 после реакции.

20. Выплавка железа из его руды проводится путем ее нагревания с коксом. Реакция протекает по уравнению

$$2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$$

Каково относительное содержание по весу железа в этой руде (в процентах)? Сколько углерода понадобится для выплавки железа из

1 тонны железной руды? Сколько килограммов железа получится при этом и сколько диоксида углерода выделится в этой реакции? Покажите, что в результате реакции суммарная масса продуктов оказывается равной суммарной массе реагентов. (Вопрос: каким образом древние анатолийцы открыли железо? Ответ: они получили его выплавкой.)

Ионные соединения

21. Запишите химические формулы следующих соединений:
    а) сульфид лития;
    б) фосфат цинка;
    в) сульфат кальция;
    г) оксалат уранила;
    д) гексацианоферрат(III) цинка;
    е) сульфат железа(III), или сульфат трехвалентного железа;
    ж) фторид хрома(III), или фторид трехвалентного хрома.
22. Запишите химические формулы следующих соединений:
    а) фосфат кальция;
    б) ацетат ртути;
    в) гексацианоферрат(II) аммония;
    г) нитрит магния;
    д) хлорид олова(II), или хлорид двухвалентного олова;
    е) перманганат калия;
    ж) карбонат бария;
    з) арсенит серебра.

Законы Фарадея

23. Какое количество электричества, в кулонах и фарадеях, требуется для восстановления 0,782 г ионов Cu^{2+} до металлической меди?
24. Какое количество электричества, в кулонах, требуется для восстановления 0,300 моля железа(III) в железо(II)?

Электролиз

25. Сколько молей металлического алюминия можно получить, пропуская ток силой 1,00 А через расплавленный $AlCl_3$ в течение 7 ч?
26. Величину электрического заряда, прошедшего через цепь, иногда измеряют по массе твердого серебра, осаждаемого при электролизе из раствора, в котором содержатся ионы Ag^+. Если масса катода увеличивается на 0,197 г, то сколько кулонов электричества прошло через электролизер?
27. Сколько времени должен протекать ток силой 0,020 А при электролизе водного раствора HCl, чтобы на катоде выделилось 0,015 моля газообразного водорода?
28. Продуктами электролиза расплавленного NaCl являются Na и Cl_2, но при электролизе водного раствора NaCl продуктами служат H_2 и Cl_2. Чем объяснить это различие? Запишите уравнения электродных реак-

ций в водном растворе NaCl. Сколько времени понадобится пропускать ток силой 4,0 А через соляной раствор, чтобы получить 1,0 моль газообразного H_2? Сколько молей Cl_2 выделится за то же время?

29. Через водный раствор нитрата серебра пропускают определенное количество электричества, что приводит к выделению на катоде 2,00 г серебра. Сколько граммов свинца выделится, если то же количество электричества пропустить через раствор $PbCl_2$?
30. Через электролитическую ячейку, содержащую расплавленный $ZnCl_2$, в течение определенного времени пропускают ток силой 3,0 А. При этом на катоде выделяется 24,5 г металлического Zn. Запишите уравнение химической реакции на катоде. Составьте уравнение реакции, протекающей на аноде. Сколько времени должен продолжаться указанный процесс? Какая масса газообразного хлора выделится при этом на аноде?
31. Одна из главных целей строительства больших плотин на реке Колумбия в США заключалась в выработке дешевой гидроэлектроэнергии для электролитического получения алюминия. Электростанция на каждой плотине вырабатывает ток силой около $2 \cdot 10^8$ А при напряжении достаточно высоком, чтобы разлагать расплавленные соли алюминия. Каково ежедневное производство металлического алюминия в килограммах, если для его получения использовать все электричество, вырабатываемое одной плотиной? Сколько плотин необходимо для ежедневного производства 3000 тонн алюминия?

1. *Dickerson R. E., Geis I.*, Chemistry, Matter and the Universe, W. A. Benjamin, Menlo Park Calif., 1976. Несколько более элементарное введение в химию по сравнению с данной книгой, в котором больше внимания уделено описательному и наглядному подходу и меньше внимания математическому описанию. Широко иллюстрировано Ирвингом Гейсом. Большое место отведено обсуждению химии жизни.
2. *Hunt J. P.*, Metal Ions in Aqueous Solution, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1963. Рекомендуется как хорошее дополнительное пособие для обсуждения ионных растворов.
3. *Kieffer W. F.*, The Mole Concept in Chemistry, Reinhold, New York, 1962. Представление о моле и его использование в химических расчетах.
4. *Leicester H. M.*, The Historical Background of Chemistry, Dower, New York, 1971. Интересное введение в историю химии, охватывающее древнегреческий период, алхимию арабского периода средневековья, развитие новой химии после Лавуазье и Дальтона, а также прогресс химических идей вплоть до квантовой химии.
5. *Лукреций*, О природе вещей. I. Редакция латинского текста и перевод Ф. А. Петровского, М.: АН СССР, 1946.

ГЛАВА

2

Законы сохранения массы и энергии

Если вы можете измерить и выразить в численной форме то, о чем говорите, то вы знаете кое-что об этом, иначе ваши знания еще недостаточны и ни в коей мере не удовлетворительны. Их можно считать лишь началом знаний, но даже мысленно нельзя отнести к разряду научных.

Вильям Томсон, лорд Кельвин (1891)

Важнейшие понятия

2-1. Атомные массы, молекулярные массы и моли.
2-2. Химический анализ. Процентный состав и эмпирическая формула соединения.
2-3. Химические уравнения. Составление полного уравнения и закон сохранения массы.
2-4. Расчеты выхода продуктов реакции.
2-5. Растворы как химические реагенты. Растворенное вещество и растворитель. Молярная и моляльная концентрация. Кислотно-основная нейтрализация и титрование. Слабые и сильные кислоты. Эквивалент, грамм-эквивалент и нормальная концентрация.
2-6. Теплота реакции. Закон сохранения энергии. Эквивалентность теплоты, работы и энергии. Энтальпия. Экзотермические и эндотермические реакции. Закон Гесса. Теплоты сгорания и образования.
2-7. Законы сохранения.

Представление об атомах восходит к древнегреческим философам. Еще Демокрит (470–360 гг. до н. э.) полагал, что вся материя построена из дискретных, неделимых частиц—атомов, что различные типы атомов обладают различным строением и свойствами и что наблюдаемые свойства веществ определяются тем, как расположены относительно друг друга их ин-

дивидуальные атомы и как они соединяются друг с другом. В сущности его идеи представляют собой примитивный вариант того, что изложено в гл. 1. Но почему же тогда древние греки не воспользовались теорией Демокрита и не дошли до получения атомной энергии? Почему понадобилось еще 2000 лет, прежде чем начала развиваться современная наука?

Ответ заключается главным образом в том, что древние греки не пользовались количественными представлениями об атомах и не были экспериментаторами. Их наука была скорее философским объяснением окружающего мира, чем практическим средством его преобразования. Дешевая мускульная энергия людей избавляла от забот о развитии научной технологии. Греческий ученый Герон Александрийский изобрел несколько механизмов, приводимых в действие энергией водяного пара, которые могли бы послужить прообразом паровых турбин, но он видел в них только игрушки и диковинки.

Атомистическая теория Демокрита была бесплодной, потому что она не вела к количественным предсказаниям, которые можно было проверить. Она ограничивалась абстрактными идеями, поскольку не подкреплялась удачными или неудачными экспериментами над объектами реального мира, которые могли бы поставить перед ней новые проблемы и привести к ее усовершенствованию. Настоящая научная теория должна быть количественной. Она должна предсказывать: «Если я сделаю *это*, произойдет *то-то*, причем в такой мере, которую я могу вычислить заранее». Такие предсказания поддаются проверке. Они могут оказаться правильными и повысить наше доверие к теории, на которой основываются, но могут (что чаще гораздо важнее) оказаться неверными и тогда заставляют нас пересмотреть и улучшить теорию. Научные теории развиваются путем непрерывного разрушения и перестройки. Теория, которая не предсказывает ничего, что могло бы подвергнуться проверке, не несет никакой информации и оказывается бесполезной.

Древнегреческие философы не придавали никакого значения точным измерениям массы в химических реакциях. Об этом не думали и средневековые европейские алхимики, металлурги и ятрохимики (химики, применявшие свои знания в медицине). Первым, кто осознал, что масса является фундаментальным свойством, сохраняющимся в процессе химических реакций, был великий французский химик Антуан Лавуазье (1743–1794). Суммарная масса всех продуктов химического превращения должна точно совпадать с суммарной массой исходных веществ. Установив этот закон, Лавуазье опроверг прочно укоренившуюся флогистонную теорию горения (см. гл. 6). Он показал, что при сгорании вещества оно соединяется с другим элементом, кислородом, а не разлагается с выделением гипотетического универсального вещества, которое называли флогистоном. Закон сохранения массы является краеугольным камнем всей химии. Но в химических реакциях сохраняется не только суммарная масса веществ; до начала реакции и после ее окончания должно иметься в наличии одно и то же число атомов каждого сорта независимо от того, в сколь сложных превращениях они участвуют и как переходят из одних молекул в другие.

В химических реакциях должна сохраняться также и энергия. Химически важный вывод из этого закона заключается в том, что поглощение или выделение тепла **(теплота реакции)** в конкретной химической реакции не зависит от того, каким путем осуществляется реакция – в одну или несколько стадий. Например, тепло, выделяющееся при сгорании газообразного водорода и графита (одна из форм углерода), должно совпадать с теплом, выделяющимся, когда водород и углерод используются для получения синтетического бензина, а затем этот бензин используется в качестве топлива в автомобильном двигателе. Если бы количество тепла, выделяемого в одной из двух описанных выше вариантов реакции, было неодинаковым, можно было бы воспользоваться этим и проводить более эффективную реакцию в прямом направлении, а менее эффективную – в обратном. В результате получился бы циклический бестопливный источник тепла, непрерывно дающий даровую энергию. Однако все мечты о вечных двигателях рассыпаются в прах, как только начинаются количественные подсчеты теплоты, энергии и работы. Такие расчеты лежат в основе термодинамики, с которой мы познакомимся подробней в гл. 15–17.

В данной главе мы остановимся на химических следствиях двух важных законов:

1. В химических реакциях не происходит образования или разрушения атомов (**закон сохранения массы**).

2. Тепловые эффекты реакций аддитивны. Если сумма двух реакций представляет собой новую, третью реакцию, то теплота третьей реакции равна сумме теплот первых двух реакций (**закон сохранения энергии**).

Оба эти закона могут сначала показаться тривиальными, но они служат важным средством для объяснения химических явлений.

Как только химикам стало ясно, что именно **масса** – а не объем, плотность или какое-нибудь другое поддающееся измерению свойство – является фундаментальным свойством, сохраняющимся в процессе химических реакций, они стали пытаться установить правильную шкалу атомных масс (атомных весов) для всех элементов. О том, как это делалось, рассказано в гл. 6; результатом этой многолетней работы явилась таблица естественных атомных масс, помещенная на внутренней стороне обложки этой книги. Как мы уже знаем из гл. 1, молекулярные массы молекулярных соединений и формульные массы немолекулярных соединений (например, солей) определяются путем суммирования атомных масс всех входящих в их состав атомов.

Важнейшим понятием, используемым во всех химических расчетах, является моль. Согласно приведенному в гл. 1 определению, моль любого вещества представляет собой такое его количество, в котором число частиц этого вещества равно числу атомов в 12 г (точно) изотопа углерода-12.

Таким образом, моль вещества – это такое его количество в граммах, которое численно равно его молекулярной массе, выраженной в атомных единицах массы. Число частиц в моле называется *числом Авогадро*, а описанные в конце гл. 1 опыты Милликена и Фарадея дают один из способов определения его значения:

$$N = 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ частиц} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Моль – это просто средство подсчитывать атомы и молекулы порциями по $6{,}022 \cdot 10^{23}$ частиц. В гл. 1 мы уже вычислили молекулярные массы H_2, O_2 и H_2O. Если известно, что две молекулы газообразного водорода H_2 реагируют с одной молекулой газообразного кислорода O_2 с образованием двух молекул воды H_2O, то можно предсказать, что 2 моля H_2, т.е. 4,032 г, будут реагировать с 1 молем O_2, т.е. с 31,999 г, с образованием 2 молей H_2O, т.е. 36,031 г (рис. 2-1). Контрольное суммирование 4,032 + + 31,999 = 36,031 подтверждает, что в этой реакции выполняется закон сохранения массы. Химики измеряют количества веществ в граммах путем их взвешивания (т.е. определения массы). Однако больше смысла переводить эти количества граммов в моли, поскольку это позволяет иметь дело с относительными молекулярными пропорциями, выраженными в макроскопической шкале, перевод в которую осуществляется при помощи постоянного множителя N.

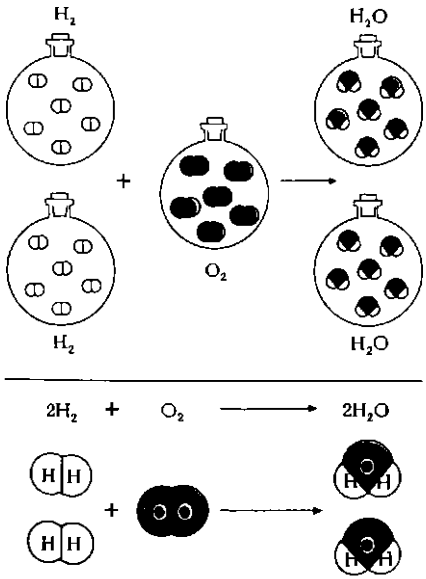


Рис. 2-1. 2 молекулы газообразного водорода соединяются с 1 молекулой кислорода с образованием 2 молекул воды. Закон Авогадро утверждает, что в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Следовательно, 2 объема газообразного H_2 будут соединяться с 1 объемом O_2 с образованием 2 объемов водяного пара, а 2 моля H_2 будут соединяться с 1 молем O_2 с образованием 2 молей водяного пара.

2-2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: ПРОЦЕНТНЫЙ СОСТАВ И ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА СОЕДИНЕНИЯ

Химический анализ состоит в разложении вещества на образующие его элементы и затем в измерении относительного количества каждого полученного элемента, выраженного в граммах на 100 г исходного соединения либо в весовых (массовых) процентах. Один из способов проделать это, если соединение представляет собой углеводород (состоит только из углерода и водорода), заключается в сжигании известного количества вещества в кислороде, а затем измерении полученных количеств CO_2 (диоксид углерода) и H_2O.

Пример 1

При сжигании 25,00 г неизвестного углеводорода образуется 68,58 г CO_2 и 56,15 г H_2O. Сколько граммов углерода и водорода содержится в исходном образце?

Решение

Атомная масса углерода равна 12,011 г·моль$^{-1}$, а молекулярная масса CO_2 равна 44,010 г·моль$^{-1}$. Сначала найдем относительное содержание углерода в диоксиде углерода:

$$\frac{12{,}011}{44{,}010} \cdot 100 = 27{,}29\% \text{ углерода}$$

Если 27,29% CO_2 представляют собой углерод, то количество углерода, содержащееся в 68,58 г CO_2, равно

$$27{,}29\% \cdot 68{,}58 \text{ г} = 18{,}72 \text{ г углерода}$$

Аналогичный расчет содержания водорода в воде дает

$$\frac{2 \cdot 1{,}008}{18{,}015} \cdot 100 = 11{,}19\% \text{ водорода}$$

$$11{,}19\% \cdot 56{,}15 \text{ г} = 6{,}283 \text{ г водорода}$$

Проверка: 18,72 г + 6,283 г = 25,00 г

Пример 2

Сколько граммов углерода и водорода содержится в 100 г образца углеводорода, рассмотренного в примере 1?

Решение

$$\frac{100{,}0 \text{ г}}{25{,}0 \text{ г}} \cdot 18{,}72 \text{ г углерода} = 74{,}88 \text{ г углерода на 100 г образца}$$

Пример 3

Каков состав (в весовых процентах) углеводорода, рассматриваемого в примере 1?

Решение

$$\frac{18{,}72 \text{ г углерода}}{25{,}00 \text{ г образца}} \cdot 100\% = 74{,}88\% \text{ углерода}$$

$$\frac{6{,}28 \text{ г водорода}}{25{,}00 \text{ г образца}} \cdot 100\% = 25{,}12\% \text{ водорода}$$

Если нам известен состав вещества в весовых процентах, можно воспользоваться атомными массами входящих в него элементов и вычислить относительное число атомов каждого элемента в соединении.

Пример 4

Вычислите относительное число атомов углерода и водорода в соединении, рассматриваемом в примере 3.

Решение

Такие вычисления легче проводить, исходя из 100,0 г вещества: тогда весовые проценты, в которых выражен элементный состав соединения, можно просто заменить на такое же число граммов соответствующих элементов (ср. примеры 3 и 2). Теперь разделим массу углерода и массу водорода на их атомные массы:

$$\frac{74{,}88 \text{ г углерода}}{12{,}011 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6{,}234 \text{ моля углерода}$$

$$\frac{25{,}12 \text{ г водорода}}{1{,}008 \text{ г} \cdot \text{моля}^{-1}} = 24{,}92 \text{ моля водорода}$$

Таковы относительные количества молей углерода и водорода в неизвестном углеводороде, и вот тут-то мы убедимся, насколько удобно пользоваться представлением о моле. Полученные выше численные значения должны также выражать относительные количества *атомов* углерода и водорода в соединении. На каждые 6,234 атома углерода в неизвестном углеводороде приходится 24, 92 атома водорода. Если мы попытаемся найти общее кратное этих двух чисел, то окажется, что они находятся в отношении 1 : 4. Разделив оба числа на меньшее из них (16,234), мы найдем, на каждый атом углерода приходится 24,92/6,234 = 3,997, т. е. 4 атома водорода.

Пример 5

Жидкость содержит 11,19 вес.% водорода и 88,81 вес.% кислорода. Каковы относительные количества атомов водорода и кислорода в этой жидкости?

Решение

Рассмотрим снова 100 г вещества и вычислим количество молей каждого элемента, входящего в его состав:

$$\frac{11{,}19 \text{ г водорода}}{1{,}008 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 11{,}10 \text{ моля водорода}$$

$$\frac{88{,}81 \text{ г кислорода}}{15{,}999 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 5{,}551 \text{ моля кислорода}$$

Разделим оба числа на меньшее из них, чтобы найти общее кратное, и тогда мы получим, что на каждый атом кислорода приходится по два атома водорода.

Пример 6

Обычный лабораторный растворитель, углеводород, содержит 92,26 вес.% углерода и 7,74 вес.% водорода. Каковы относительные количества атомов углерода и водорода в этом соединении?

Решение

Ответ: на 1 атом углерода приходится по 1 атому водорода.

Элементный анализ сам по себе еще не позволяет установить правильную молекулярную формулу соединения. Например, с результатами вычислений в примере 4 согласуется формула метана – CH_4, но те же аналитические результаты могли бы согласоваться с молекулярными формулами C_2H_8, C_3H_{12} или C_4H_{16}, если бы подобные молекулы существовали. Вещество в примере 5 может быть водой, H_2O, но могло бы иметь формулу H_4O_2 или еще более сложную, но кратную H_2O. Если вы заключили, что правильными формулами, имеющими химический смысл, являются только CH_4 и H_2O, как это и есть на самом деле, то это означает, что вы прибегли к дополнительной химической информации, которая еще не содержится в аналитических данных. Большинство химиков предположили бы, что вещество, рассматриваемое в примере 6, представляет собой бензол, C_6H_6. Но это мог быть и ацетилен, C_2H_2 (если не считаться с тем фактом, что ацетилен при комнатной температуре является газом, а о неизвестном углеводороде сказано, что это распространенный лабораторный растворитель, что исключает ацетилен из рассмотрения) или любой из пяти других, менее распространенных углеводородов, молекулы которых изображены на рис. 2-2.

Химическая формула, указывающая относительные количества атомов каждого из элементов в соединении при помощи целых чисел, не имеющих общего кратного, называется **эмпирической формулой** соединения. Элементный анализ вещества приводит именно к эмпирической формуле, а не к молекулярной формуле, которая может совпадать с эмпирической формулой, но может представлять собой ее целое кратное. Для метана и воды эмпирические формулы совпадают с молекулярными формулами CH_4 и H_2O; ацетилен и бензол имеют общую эмпирическую формулу CH, но первому из них отвечает молекулярная формула C_2H_2, а второму C_6H_6.

Часто при помощи простых физических измерений можно получить грубую оценку молекулярной массы вещества. Это удается сделать по плотности газа (гл. 3), по понижению температуры замерзания раствора или путем измерения его осмотического давления (гл. 18). При наличии такой приближенной оценки молекулярной массы ею можно воспользоваться, чтобы на основании имеющейся эмпирической формулы решить вопрос о подлинной молекулярной формуле вещества.

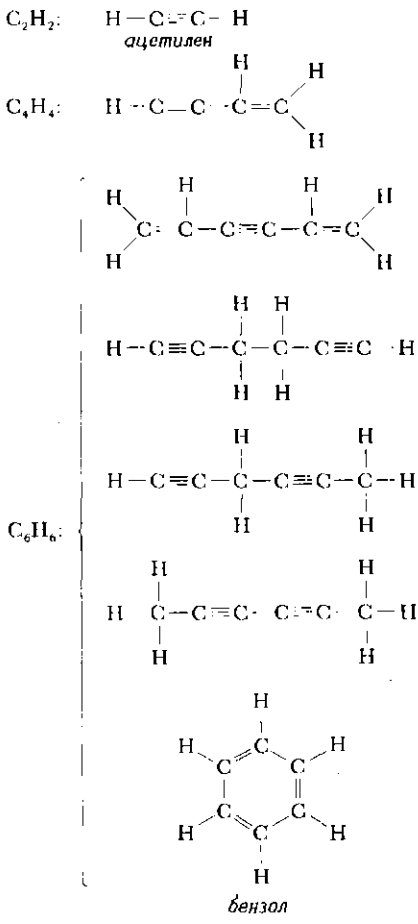


Рис. 2-2. Семь различных молекул с общей эмпирической формулой CH. Простой элементный анализ не позволяет установить различия между ними. По приближенному значению молекулярной массы можно различить молекулы C_2H_2, C_4H_4 и C_6H_6, но для идентификации веществ с одинаковой молекулярной формулой C_6H_6 необходима еще дополнительная информация.

Пример 7

Глюкоза содержит 40,00 вес.% углерода, 6,71 вес.% водорода и 53,29 вес.% кислорода. Каковы ее эмпирическая и молекулярная формулы?

Решение

Найдем сначала число молей каждого элемента, приходящихся на 100 г глюкозы:

$$\frac{40{,}00 \text{ г углерода}}{12{,}011 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3{,}330 \text{ моля углерода}$$

$$\frac{6{,}71 \text{ г водорода}}{1{,}008 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6{,}66 \text{ моля водорода}$$

$$\frac{53{,}29 \text{ г кислорода}}{15{,}999 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3{,}331 \text{ моля кислорода}$$

Очевидно, это соответствует молярному отношению, при котором на 1 моль углерода приходится 2 моля водорода и 1 моль кислорода, так что эмпирическая формула должна иметь вид CH_2O. Однако имеющаяся информация еще не позволяет решить, совпадает ли истинная молекулярная формула с этой эмпирической формулой или является кратной ей.

Пример 8

Из других экспериментов известно, что глюкоза имеет молекулярную массу, приблизительно равную 175 г·моль$^{-1}$. Используя эту информацию и результаты примера 7, требуется найти молекулярную формулу и точную молекулярную массу глюкозы.

Решение

Найденной эмпирической формуле глюкозы соответствует молекулярная масса

$$12{,}011 + (2 \cdot 1{,}008) + 15{,}999 = 30{,}026 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Приближенная молекулярная масса почти в 6 раз превышает это значение, поэтому можно заключить, что молекулярная формула глюкозы имеет вид $C_6H_{12}O_6$, а ее точная молекулярная масса равна $6 \cdot 30{,}026$ г·моль$^{-1}$ = 180,16 г·моль$^{-1}$.

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Когда газ пропан C_3H_8 сжигают в кислороде, в результате реакции образуются диоксид углерода и вода. Эта реакция может быть описана химическим уравнением

$$C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (2\text{-}1)$$

Если бы химия не была количественной наукой, то такое описание реакции, включающее указание реагентов и продуктов, было бы вполне достаточным. Однако мы хотим извлечь из химического уравнения больше сведений. Интересно знать, сколько молекул кислорода расходуется в расчете на 1 молекулу пропана и сколько молекул диоксида углерода и воды получается в результате. Уравнение (2-1) не дает ответа на эти вопросы, так как оно не является полным. Когда мы введем в него численные коэффициенты (записав их перед соответствующими формулами), которые укажут, сколько молекул каждого сорта принимает участие в реакции, то в левой и правой частях уравнения должно будет оказаться одинаковое число атомов каждого сорта, поскольку в ходе химической реакции не возникает новых атомов и не происходит уничтожения имевшихся. Так мы получим **полное уравнение реакции**.

Чтобы завершить уравнение (2-1), заметим сначала, что наличие трех атомов углерода в левой части уравнения должно привести к появлению

3 молекул продукта CO_2, причем в каждой из них содержится по 2 атома кислорода, т.е. всего 6 атомов кислорода. Такие же рассуждения показывают, что из 8 атомов водорода, имеющихся в молекуле пропана, образуется 4 молекулы воды, причем для этого понадобится 4 атома кислорода. Таким образом, в правой части уравнения будет находиться 10 атомов кислорода, а значит, в левой части уравнения должно быть 5 молекул O_2. Итак, правильные коэффициенты перед каждым из четырех веществ, входящих в уравнение (2-1), должны быть равны соответственно 1, 5, 3 и 4:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad (2\text{-}2)$$

В каждой части этого полного уравнения содержится по 3 атома углерода, по 8 атомов водорода и по 10 атомов кислорода.

Пример 9

Тринитротолуол (ТНТ), $C_7H_5N_3O_6$, энергично соединяется с кислородом, образуя H_2O, CO_2 и N_2. Составьте полное химическое уравнение происходящего при этом взрыва.

Решение

Незавершенное уравнение реакции

$$C_7H_5N_3O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$$

Поскольку в левой части уравнения содержится нечетное число атомов водорода и азота, а в правой части число каждого из этих атомов четное, легче составлять полное уравнение, исходя из двух молекул ТНТ:

$$2C_7H_5N_3O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$$

Тогда ясно, что 14 атомов углерода, 10 атомов водорода и 6 атомов азота должны превратиться в 14 молекул диоксида углерода, 5 молекул воды и 3 молекулы азота:

$$2C_7H_5N_3O_6 + O_2 \rightarrow 14CO_2 + 5H_2O + 3N_2$$

Теперь в левой и правой частях уравнения содержится одинаковое число всех атомов, кроме кислорода. Из 33 атомов кислорода, имеющихся в правой части уравнения, 12 поставляются 2 исходными молекулами ТНТ, а остальные 21 должны быть поставлены $10\frac{1}{2}$ молекулами O_2. Таким образом, полное уравнение должно иметь вид:

$$2C_7H_5N_3O_6 + 10\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 14CO_2 + 5H_2O + 3N_2$$

Пример 9 приводит к уравнению с нецелочисленным коэффициентом для кислорода. От него можно избавиться, умножив все коэффициенты в левой и правой частях уравнения на 2:

$$4C_7H_5N_3O_6 + 21O_2 \rightarrow 28CO_2 + 10H_2O + 6N_2 \qquad (2\text{-}3)$$

Однако в этом нет необходимости, поскольку совсем не обязательно, чтобы все коэффициенты уравнения были целочисленными. Правильнее да-

же составить уравнение, исходя из одной молекулы ТНТ:

$$C_7H_5N_3O_6 + 5\frac{1}{4}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}N_2 \qquad (2\text{-}4)$$

Полное химическое уравнение типа уравнения (2-3) несет в себе много информации. Прежде всего оно указывает исходные вещества реагенты, а также продукты реакции. Кроме того, оно показывает, что число атомов каждого сорта, вступающих в реакцию, точно совпадает с числом атомов данного сорта по завершении реакции. В ходе реакции индивидуально сохраняются все атомы каждого сорта. Уравнение (2-3) можно рассматривать также как утверждение, что для реакции с каждыми 4 молекулами ТНТ требуется 21 молекула кислорода и в результате образуется 28 молекул CO_2, 10 молекул воды и 6 молекул N_2. Умножая обе части уравнения на множитель $6{,}022 \cdot 10^{23}$, мы перейдем от молекулы к молям и сможем сказать, что 4 моля ТНТ реагируют с 21 молями O_2 с образованием 28 молей CO_2, 10 молей H_2O и 6 молей N_2. Если учесть теперь, что молекулярные массы всех этих веществ равны соответственно

$C_7H_5N_3O_6$	227,13 г · моль$^{-1}$
O_2	31,999 г · моль$^{-1}$
CO_2	44,010 г · моль$^{-1}$
H_2O	18,015 г · моль$^{-1}$
N_2	28,013 г · моль$^{-1}$

то уравнение (2-3) укажет еще, что $4 \cdot 227{,}13$ г = 908,52 г ТНТ требуют для осуществления полной реакции $21 \cdot 31{,}999$ г = 671,98 г кислорода и в результате образуется $28 \cdot 44{,}010$ г = 1232,3 г CO_2, $10 \cdot 18{,}015$ г = 180,15 г H_2O и $6 \cdot 28{,}013$ г = 168,08 г N_2. Проверим, выполняется ли в этой реакции закон сохранения массы:

Реагенты	**Продукты**
908,52 г ТНТ	1232,3 г CO_2
671,98 г CO_2	180,15 г H_2O
	168,08 г N_2
Итого: 1580,5 г	Итого: 1580,5 г

Однако полное уравнение реакции ничего не говорит нам о молекулярном механизме реакции, т.е. о последовательности событий, которые происходят на молекулярном уровне при ее протекании. Уравнение (2-3) нельзя истолковывать в том смысле, что 4 молекулы ТНТ должны одно-

временно сталкиваться с 21 молекулой кислорода. Даже одновременные столкновения между тремя частицами происходят настолько реже обычных парных столкновений, что ими можно пренебрегать при рассмотрении большинства химических реакций. Для того чтобы произошла полная реакция, правильно описываемая уравнениями (2-3) или (2-4), должна осуществляться сложная последовательность отдельных промежуточных стадий.

Реагенты и продукты реакции не обязательно должны быть молекулами

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (2\text{-}5)$$

Уравнение (2-5) описывает реакцию карбоната кальция, $CaCO_3$ (известняка), и хлористоводородной кислоты, HCl, с образованием водного раствора хлорида кальция, $CaCl_2$, и диоксида углерода, CO_2. Это уравнение полное, так как число атомов каждого сорта в его левой и правой частях одинаково. Смысл этого уравнения на макроскопическом (молярном) уровне таков: 1 моль, или 100,09 г, карбоната кальция требует для осуществления полной реакции 2 моля, или 72,92 г, хлористоводородной кислоты, в результате чего получается по 1 молю хлорида кальция (110,99 г·моль$^{-1}$), диоксида углерода (44,01 г·моль$^{-1}$) и воды (18,02 г·моль$^{-1}$). По этим численным данным нетрудно убедиться, что в данной реакции выполняется закон сохранения массы. Интерпретация уравнения (2-5) на микроскопическом (молекулярном) уровне не столь очевидна, поскольку карбонат кальция представляет собой соль, а не молекулярное соединение. Уравнение (2-5) нельзя понимать в том смысле, что 1 молекула карбоната кальция реагирует с 2 молекулами HCl. Хотя HCl существует в газовой фазе в виде дискретных молекул, в растворе молекулы HCl диссоциируют на ионы H^+ и Cl^-. Более правильное описание того, что происходит в этой реакции на молекулярном уровне, дает уравнение

$$CaCO_3(тв.) + 2H^+(водн.) \rightarrow Ca^{2+}(водн.) + CO_2(г.) + H_2O(ж.) \qquad (2\text{-}6)$$

Здесь в скобках сокращенно указано физическое состояние каждого сорта частиц (тв. твердое, водн.–гидратированный ион в водном растворе, г.–газ, ж.–жидкость). Уравнение (2-6) указывает, что твердый карбонат кальция реагирует в водном растворе с двумя гидратированными протонами (ионами водорода) с образованием гидратированных ионов кальция, газообразного диоксида углерода и жидкой воды. Хлорид-ионы остаются в результате реакции гидратированными в растворе, и поэтому их можно не указывать в уравнении. Уравнение (2-5), подобно другим полным уравнениям реакции, позволяет определить количество каждого из участвующих в реакции веществ, но ничего не говорит о молекулярном механизме реакции. Уравнение (2-6) дает лучшее описание происходящего на микроскопическом уровне, но менее удобно для подсчета количества веществ, участвующих в реакции.

Пример 10

Металлический натрий реагирует с водой с образованием газообразного водорода и раствора гидроксида натрия (смесь ионов Na^+ и OH^-). Составьте а) полное уравнение происходящей реакции и б) уравнение, которое точнее описывает реально участвующие в реакции атомные или ионные частицы.

Решение

Полное уравнение реакции:

$$Na + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + NaOH$$

или

$$2Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH$$

Более правильное описание происходящего в этой реакции дает уравнение:

$$2Na(тв.) + 2H_2O(ж.) \rightarrow H_2(г.) + 2Na^+(водн.) + 2OH^-(водн.)$$

2-4. РАСЧЕТЫ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Полные уравнения реакций используются главным образом для расчета ожидаемого выхода (количества продуктов) реакции и для определения того, останется ли в избытке какой-либо из реагентов после израсходования других реагентов.

Пример 11

Сколько граммов водорода требуется для соединения со 100,0 г углерода в реакции получения бензола, C_6H_6? Сколько молей бензола получится при этом и скольким граммам это соответствует?

Решение

Полное уравнение указанной реакции:

$$6C + 3H_2 \rightarrow C_6H_6$$

Число молей углерода, вступающих в реакцию:

$$\frac{100{,}0 \text{ г углерода}}{12{,}011 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 8{,}326 \text{ моля углерода}$$

Из полного уравнения реакции следует, что в ней участвует вдвое меньше молей H_2 по сравнению с числом молей C, значит, понадобится 4,163 моля H_2.

$$4{,}163 \text{ моля} \cdot 2{,}016 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 8{,}393 \text{ г водорода}$$

Молярный вес бензола:

$$(6 \cdot 12{,}011 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) + (6 \cdot 1{,}008 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) = 78{,}11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В реакции образуется в 6 раз меньше молей бензола, чем в нее вступает молей углерода, т. е. 8,326/6 = 1.388 моля бензола. Следовательно, количество образующе-

гося бензола равно

$$1{,}388 \text{ моля} \cdot 78{,}11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 108{,}4 \text{ г бензола}$$

Для проверки вычислений заметим, что 100,0 г углерода и 8,4 г водорода соединяются, образуя 108,4 г бензола. И в данном случае в химической реакции сохраняется масса вещества.

Пример 12

Сколько граммов сульфида серебра, Ag_2S, можно получить по реакции $2Ag + S \rightarrow Ag_2S$, если имеется 10,00 г серебра и 1,00 г серы? Какое из исходных веществ останется в избытке и в каком количестве?

Решение

Уравнение реакции: $2Ag + S \rightarrow Ag_2S$
Молекулярные массы: 215,7 г + 32,06 г = 247,8 г

Для реакции с 10,00 г серебра потребуется количество серы, равное

$$\frac{32{,}06 \text{ г S}}{215{,}7 \text{ г Ag}} \cdot 10{,}00 \text{ г Ag} = 1{,}486 \text{ г S}$$

Однако в нашем распоряжении имеется только 1,00 г серы, и поэтому не все имеющееся серебро прореагирует. Подходя к этой задаче с другой стороны, можно сказать, что количество серебра, необходимое для полной реакции с 1,00 г серы, должно быть равно

$$\frac{215{,}7 \text{ г Ag}}{32{,}06 \text{ г S}} \cdot 1{,}00 \text{ г S} = 6{,}73 \text{ г Ag}$$

Следовательно, 10,00 г − 6,73 г = 3,27 г серебра останется непрореагировавшим. Количество образовавшегося сульфида серебра будет равно

$$\frac{247{,}8 \text{ г } Ag_2S}{32{,}06 \text{ г S}} \cdot 1{,}00 \text{ г S} = 7{,}73 \text{ г } Ag_2S$$

Отметим, что пример 12 был решен непривычным способом: сначала мы записали под полным химическим уравнением соответствующие массы всех реагентов и продуктов, а затем воспользовались отношениями этих масс, чтобы получить ответы на поставленные вопросы. Конечно, можно было решать этот пример и в молях, дело лишь в том, что́ удобнее в данном конкретном случае.

Другое решение

Сначала найдем число молей серебра и серы, имеющееся в наличии:

$$\frac{10{,}00 \text{ г Ag}}{107{,}9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}0927 \text{ моля Ag}$$

$$\frac{1{,}00 \text{ г S}}{32{,}06 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}0312 \text{ моля S}$$

Поскольку на каждый моль серы в реакции должно расходоваться 2 моля серебра, а в наличии имеется больше чем вдвое молей серебра по сравнению с числом молей серы, после того как израсходуется вся сера, часть серебра должна остаться неиспользованной. Таким образом, 0,0312 моля серы должно прореагировать с 0,0624 моля серебра с образованием 0,0312 моля продукта Ag_2S. Следовательно, 0,0927 – 0,0624 = 0,0303 моля серебра останется неиспользованным. Переведя эти количества молей снова в граммы, можно найти

$$0{,}0303 \text{ моля Ag} \cdot 107{,}9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3{,}27 \text{ г Ag в избытке}$$
$$0{,}0312 \text{ моля } Ag_2S \cdot 247{,}8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 7{,}73 \text{ г } Ag_2S \text{ образуется}$$

Мы получили те же ответы, что и при первом способе решения. Метод, основанный на использовании молей, надежнее, но более трудоемок. Метод весовых отношений проще, но, пользуясь им, легче запутаться, если вы не абсолютно уверены в том, что делаете. Поэтому до тех пор, пока вы полностью не освоитесь с химическими расчетами, рекомендуется пользоваться методом молей.

2.8 РАСТВОРЫ КАК ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Жидкие растворы – очень удобная среда для протекания химических реакций. Благодаря быстрому смешиванию жидкостей предполагаемые реагенты часто сближаются друг с другом, поэтому столкновения их молекул и, следовательно, химические реакции могут осуществляться гораздо быстрее, чем это происходит в кристаллическом состоянии. С другой стороны, данное число молекул в жидкости помещается в меньшем объеме, чем то же число молекул в газе, поэтому реагирующие между собой молекулы в жидкости имеют больше шансов вступить друг с другом в контакт. Вода – особенно подходящий растворитель для проведения химических реакций, поскольку ее молекулы полярны. Молекулы H_2O, а также ионы H^+ и OH^-, на которые вода диссоциирована в небольшой степени, могут способствовать поляризации связей в других молекулах, ослаблять связи между атомами и инициировать химические реакции. Не случайно зарождение жизни на Земле произошло в океанах, а не в верхних слоях атмосферы или на суше. Если бы жизнь была вынуждена развиваться посредством реакций между веществами в кристаллическом (твердом) состоянии, 4,5 миллиарда лет прошедшей до сего времени истории Земли едва хватило бы на то, чтобы этот процесс мог начаться.

Единицы измерения концентрации – молярность и моляльность

В растворах, образованных жидкими и газообразными или твердыми веществами, жидкий компонент называется **растворителем**, а другой компонент – **растворенным веществом**. Если раствор образован двумя жидкими веществами, это различие становится довольно условным, но вещество, присутствующее в большем количестве, обычно рассматривают как растворитель. Наиболее распространенным способом выражения концентрации раствора служит указание его молярной концентрации, или **молярности**, т. е.

числа молей растворенного вещества в литре раствора*. Единица молярности обозначается символом М, например запись 1,5 М NaCl означает «полтора моля NaCl на литр раствора». Для обозначения молярной концентрации, т. е. концентрации, выраженной в молях на литр раствора, в математических выражениях используется символ *c* либо химический символ растворенного вещества в квадратных скобках, скажем $[H^+]$, однако квадратные скобки иногда используются и при выражении концентрации в других единицах. Например, запись c_{NaCl} означает «концентрация хлорида натрия в молях на литр раствора». Отметим, что речь здесь совсем не идет о растворе, который получился бы при добавлении 1 моля NaCl к 1 л воды, поскольку в этом случае полный объем раствора, полученного при перемешивании составных частей, оказался бы несколько больше 1 л. Ионы натрия и хлора занимают определенное пространство, даже если они растворены в воде. Правильный способ получения 1,0 М раствора заключается в том, что соль сначала растворяют в количестве воды, несколько меньшем литра, а затем осторожно добавляют воду, пока полный объем раствора не достигает 1 л.

Растворы многих солей подчиняются приближенному правилу аддитивности объемов, т. е. объем их раствора приближенно равен исходному объему растворителя плюс объем растворяемых в нем кристаллов.

Пример 13

264 г сульфата аммония, $(NH_4)_2SO_4$, растворяют в 1,000 л воды. Определите приближенный объем раствора и его приближенную молярность, основываясь на предположении об аддитивности объемов. Плотность кристаллического $(NH_4)_2SO_4$ равна 1,76 $г \cdot мл^{-1}$.

Решение

Объем кристаллического сульфата аммония до растворения:

$$\frac{264\ г}{1{,}76\ г \cdot мл^{-1}} = 150\ мл, \text{ или } 0{,}150\ л$$

---

* В системе СИ единицей длины является метр (м), который содержит 10 дециметров (дм) или 100 сантиметров (см). Единицей объема является кубический метр ($м^3$). Для лабораторных измерений объема кубический метр слишком большая величина, и поэтому принято использовать в качестве единицы измерения объема 1 л, который, согласно системе СИ, определяется как 1 $дм^3$; кроме того, используется еще меньшая единица измерения объема – 1 миллилитр (мл), который равен 1 $см^3$. Строго говоря, литр – чужеродная единица в системе СИ, но ею так удобно пользоваться и она так укоренилась в практике, что от нее трудно отказаться. Прежде ученые чаще всего пользовались миллилитрами для измерения объемов жидких тел, а кубическими сантиметрами – для измерения объемов твердых веществ. Поэтому объем раствора хлорида натрия обычно измеряется в миллилитрах, а плотность поваренной соли (кристаллического хлорида натрия) указывается в граммах на кубический сантиметр, т. е. в $г \cdot см^{-3}$. В данной главе мы будем применять только миллилитры, но впоследствии будем пользоваться и кубическими сантиметрами, если это окажется более естественным. Напомним, что 1 $м^3$ = = 1000 л, 1 л = 1000 мл и 1 мл = 1 $см^3$. Дополнительные сведения о системе СИ можно найти в приложении 1.

Следовательно, окончательный объем раствора должен быть равен 1,000 л + + 0,150 л = 1,150 л. Число молей растворенного вещества равно

$$\frac{264\ \text{г}}{132\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}} = 2{,}00\ \text{моля сульфата аммония}$$

Значит, молярность раствора равна

$$\frac{2{,}000\ \text{моля}}{1{,}150\ \text{л}} = 1{,}74\ \text{моля}\cdot\text{л}^{-1},\ \text{т.е. } 1{,}74\ \text{М}\ (NH_4)_2SO_4$$

Приближенным правилом аддитивности объемов следует пользоваться с осторожностью. В рассмотренном примере истинная молярность полученного раствора оказывается равной 1,80 М. Значит, это приближенное правило позволяет определить молярность с ошибкой 3,3%. Но для жидкостей, молекулы которых сильно взаимодействуют между собой, как, например, этиловый спирт с водой, полный объем после смешения может значительно уменьшиться вследствие притяжения молекул. Приближенным правилом аддитивности объемов можно пользоваться только для грубой предварительной оценки молярности растворов.

Другим способом выражения концентрации растворов служит указание их моляльной концентрации, или **моляльности**, которое основано на учете количества использованного растворителя, а не количества образующегося раствора. Моляльность раствора означает число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя (а не раствора!). Единица моляльности обозначается символом Мл. Плотность воды 1,00 г·мл$^{-1}$, поэтому 1 кг воды занимает объем 1 л. Следовательно, рассмотренный в примере 13 раствор сульфата аммония является 2,00 моляльным раствором, поскольку он приготовлен растворением 2,00 моля соли в 1 кг (1 л) воды. Если в качестве растворителя используется не вода, следует воспользоваться данными о плотности жидкости, чтобы перейти от килограммов к литрам.

Пример 14

Допустим, 5,00 г уксусной кислоты, $C_2H_4O_2$, растворено в 1 л этанола. Вычислите моляльность полученного раствора. Плотность этанола равна 0,789 г·мл$^{-1}$. Можно ли определить по этим данным молярность раствора?

Решение

Молекулярная масса уксусной кислоты равна 60,05 г·моль$^{-1}$, поэтому в указанном ее количестве содержится

$$\frac{5{,}00\ \text{г}}{60{,}05\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}} = 0{,}833\ \text{моля уксусной кислоты}$$

Масса использованного растворителя равна

$$1{,}000\ \text{л}\cdot 0{,}789\ \text{кг}\cdot\text{л}^{-1} = 0{,}789\ \text{кг этанола}$$

Отметим, что 1 г·мл$^{-1}$ эквивалентен 1 кг·л$^{-1}$, поскольку в 1 кг содержится 1000 г, а в 1 л – 1000 мл. Следовательно, моляльность полученного раствора равна

$$\frac{\text{0,833 моля растворенного вещества}}{\text{0,789 кг растворителя}} = 0{,}106 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \text{ или } 0{,}106 \text{ Мл}$$

Таким образом, мы получили 0,106 Мл раствор. Молярность этого раствора определить по имеющимся данным невозможно, так как нам неизвестен ни объем уксусной кислоты, ни то, выполняется ли приближение аддитивности объемов при растворении уксусной кислоты в этаноле.

При математическом выражении концентрации раствора путем указания его моляльности используется символ m. Результат, полученный в примере 14, следует записать так:

$$m_{\text{уксусной кислоты}} = 0{,}106 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \text{ или } 0{,}106 \text{ Мл}$$

Задачи, связанные с разбавлением растворов

Если мы **разбавляем** раствор (добавляем к нему растворитель), число молей растворенного вещества при этом не изменяется. Пусть c – молярность (не моляльность!) раствора, а V – его объем в литрах. Тогда число молей растворенного вещества равно

$$c\,(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) \cdot V\,(\text{л}) = cV\,(\text{молей})$$

Если для обозначения концентрации и объема раствора до разбавления использовать индекс 1, а соответствующие величины после разбавления снабдить индексом 2, то получим

$$\text{Число молей растворенного вещества} = c_1V_1 = c_2V_2$$

Пример 15

До какого объема следует разбавить 5,00 мл 6,00 М раствора HCl, чтобы довести его концентрацию до 0,100 М?

Решение

$$V_2 = \frac{c_1}{c_2} \cdot V_1 = \frac{6{,}00 \text{ М}}{0{,}100 \text{ М}} \cdot 5{,}00 \text{ мл} = 300 \text{ мл}$$

Это не означает, что следует добавить 300 мл воды; необходимо лишь довести полный объем раствора до 300 мл.

Пример 16

Чему окажется равной молярность раствора, полученного разбавлением 175 мл 2,00 М раствора до 1,00 л?

Решение

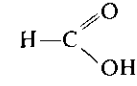
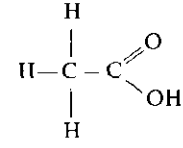
$$c_2 = \frac{V_1}{V_2} \cdot c_1 = \frac{175 \text{ мл}}{1000 \text{ мл}} \cdot 2{,}00 \text{ М} = 0{,}350 \text{ М}$$

Нейтрализация кислот основаниями

По-видимому, наиболее распространенные определения кислот и оснований принадлежат шведскому физику и химику Сванте Аррениусу (1859–1927). Согласно определениям Аррениуса, **кислотой** называется вещество, которое при добавлении к воде повышает концентрацию ионов водорода $[H^+]$, а **основанием** – вещество, которое при добавлении к воде повышает концентрацию гидроксидных ионов $[OH^-]$. В табл. 2-1 и 2-2 указаны

Таблица 2-1

Наиболее распространенные кислоты

Фтористоводородная кислота	HF	Серная кислота	H_2SO_4
Хлористоводородная кислота	HCl	Фосфорноватистая кислота	H_3PO_2
Хлорноватистая кислота	HClO	Ортофосфористая кислота	H_3PO_3
Хлористая кислота	$HClO_2$	Ортофосфорная кислота	H_3PO_4
Хлорноватая кислота	$HClO_3$	Ортоборная кислота	H_3BO_3
Хлорная кислота	$HClO_4$	Муравьиная кислота	HCOOH
			
Бромистоводородная кислота	HBr	Уксусная кислота	CH_3COOH
Бромноватая кислота	$HBrO_3$		
Иодистоводородная кислота	HI		
Азотистая кислота	HNO_2		
Азотная кислота	HNO_3		
Угольная кислота	H_2CO_3		
Сернистая кислота	H_2SO_3		

наиболее распространенные кислоты и основания. Первые 11 кислот, перечисленные в табл. 2-1, от HF до HNO_3, диссоциируют в водном растворе, высвобождая один протон, т. е. ион водорода.

$$\underset{\text{азотная кислота}}{HNO_3} \rightarrow H^+(\text{водн.}) + \underset{\text{нитрат-ион}}{NO_3^-}(\text{водн.})$$

Сокращение (водн.) напоминает о том, что ионы гидратированы, однако на самом деле оно не обязательно, поскольку любой ион в водном растворе гидратирован, и поэтому в дальнейшем мы не будем указывать его. Однако следует всегда помнить, что в растворе имеются молекулы воды, окружающие каждый ион и помогающие ему удерживаться в растворе.

Таблица 2-2

Наиболее распространенные основания

Гидроксид лития	LiOH
Гидроксид натрия	NaOH
Гидроксид калия	KOH
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$
Аммиак	NH_3

Угольная, сернистая и серная кислоты высвобождают в водном растворе по два протона, причем это происходит в две стадии, а каждая из трех указанных в таблице фосфорсодержащих кислот дает три протона:

$$\underset{\text{угольная кислота}}{H_2CO_3} \rightarrow H^+ + \underset{\text{гидрокарбонат-ион}}{HCO_3^-} \rightarrow 2H^+ + \underset{\text{карбонат-ион}}{CO^-}$$

$$\underset{\text{серная кислота}}{H_2SO_4} \rightarrow H^+ + \underset{\text{гидросульфат-ион}}{HSO_4^-} \rightarrow 2H^+ + \underset{\text{сульфат-ион}}{SO_4^{2-}}$$

$$\underset{\text{фосфорная кислота}}{H_3PO_4} \rightarrow H^+ + \underset{\text{дигидрофосфат-ион}}{H_2PO_4^-} \rightarrow 2H^+ + \underset{\text{гидрофосфат-ион}}{HPO_4^{2-}} \rightarrow 3H^+ + \underset{\text{фосфат-ион}}{PO_4^{3-}}$$

Угольная кислота представляет собой **слабую кислоту**, поскольку она отдает протоны в раствор только частично: в водном растворе этой кислоты содержится смесь карбонат- и гидрокарбонат-ионов, а также небольшое количество недиссоциированной угольной кислоты. В отличие от этого серная кислота является **сильной кислотой**, так как в водном растворе она полностью теряет первый из двух имеющихся у нее ионов H^+. (Кислотно-основные равновесия подробно рассматриваются в гл. 5.) Азотная и хлористоводородная кислоты - самые распространенные сильные кислоты, а фосфорная кислота - слабая. Органические кислоты, например муравьиная и уксусная, высвобождают протон из своих карбоксигрупп —COOH

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3—COOH} \rightarrow \underset{\text{ацетатный ион}}{CH_3—COO^-} + H^+$$

Для записи уксусной кислоты часто используется сокращенное обозначение HAc, а для ацетатного иона - обозначение Ac^-.

Основания, содержащие гидроксигруппы, например гидроксид натрия или гидроксид магния, растворяются в воде, высвобождая гидроксидные ионы:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$$

В твердом NaOH уже имеются гидроксидные ионы, точно так же как в твердом NaCl имеются хлорид-ионы. Аммиак NH_3 также является основанием, хотя в нем нет гидроксидных ионов. Однако он образует их при реакции с молекулами воды:

$$\underset{\text{аммиак}}{NH_3} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{ион}\\\text{аммония}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{гидроксид-}\\\text{ион}}}{OH^-}$$

Аммиак иногда записывают как гидроксид аммония NH_4OH, чтобы он напоминал основания, представляющие собой гидроксиды металла (как, например, NaOH). Однако это неправильно; такого вещества, как гидроксид аммония, не существует, существует только аммиак.

Важным свойством кислот и оснований является их способность образовывать в растворе ионы H^+ и OH^-, которые могут атаковать другие имеющиеся там молекулы и вызывать химические превращения, с трудом или медленно протекающие в их отсутствие. Когда кислоты и основания реагируют друг с другом, ионы H^+ и OH^- соединяются, образуя молекулы воды. Этот процесс называется **нейтрализацией**.

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

Самый простой способ установить имеющееся количество кислоты или основания заключается в измерении количества основания или кислоты с известной концентрацией, которое необходимо для полной нейтрализации имеющегося реагента. Эта процедура называется кислотно-основным **титрованием**. Количество кислоты, которое высвобождает при нейтрализации основания 1 моль протонов H^+, называется **химическим эквивалентом** этой кислоты; точно так же количество основания, которое высвобождает при нейтрализации кислоты 1 моль ионов OH^-, представляет собой 1 химический эквивалент этого основания. Полная нейтрализация происходит, когда в реакцию вступают одинаковые количества эквивалентов кислоты и основания. Для кислот, способных высвобождать 1 протон на молекулу, как, например, HCl или HNO_3, химический эквивалент представляет собой то же самое количество вещества, что и моль, а 1 грамм-эквивалент – то же самое, что и молекулярная масса. Однако поскольку H_2SO_4 способна высвобождать два иона H^+ на молекулу, 1 молю H_2SO_4 соответствуют два эквивалента, и поэтому в реакциях кислотно-основной нейтрализации грамм-эквивалент серной кислоты равен половине ее молекулярной массы. Грамм-эквивалент фосфорной кислоты, H_3PO_4, т.е. такая ее масса в граммах, которая образует 1 моль ионов H^+, равен одной трети молекулярной массы этой кислоты. Точно так же для NaOH, KOH и NH_3 молекулярные

массы совпадают с грамм-эквивалентами этих веществ, но грамм-эквивалент $Ca(OH)_2$ равен половине его молекулярной массы.

В удобстве использования понятий химического эквивалента и грамм-эквивалента можно убедиться при рассмотрении нейтрализации фосфорной кислоты гидроксидом магния:

$$2H_3PO_4 + 3Mg(OH)_2 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

Молекулярная масса:	98,0 г	58,3 г	262,9 г	18,0 г
Грамм-эквивалент:	32,7 г	29,2 г		

1 моль, т.е. 98,0 г, фосфорной кислоты не нейтрализует 1 моль, т.е. 58,3 г, гидроксида магния, но 1 грамм-эквивалент, т.е. 32, 7 г, фосфорной кислоты должен нейтрализовать 1 грамм-эквивалент, т.е. 29,2 г, гидроксида магния. Такой же ответ можно получить, пользуясь приведенным выше полным уравнением реакции. Поскольку 2 моля кислоты реагируют с 3 молями основания, $2 \cdot 98{,}0 = 196$ г фосфориой кислоты должны иейтрализовать $3 \cdot 58{,}3 = 175$ г гидроксида магния. Эти числа просто в 6 раз больше, чем полученные из расчета с грамм-эквивалентами.

Пример 17

Найдите число граммов азотной кислоты HNO_3, необходимое для нейтрализации 100,0 г гидроксида бария, $Ba(OH)_2$, используя метод эквивалентов.

Решение

Молекулярная масса HNO_3 равна 63,01 г·моль$^{-1}$, а $Ba(OH)_2$ 171,34 г·моль$^{-1}$. Соответствующие грамм-эквиваленты равны 63,01/1 = 63,01 г·экв.$^{-1}$ для HNO_3 и 171,32/2 = 85,67 г·экв.$^{-1}$ для $Ba(OH)_2$. В 100,0 г $Ba(OH)_2$ содержится число эквивалентов, равное

$$\frac{100{,}0 \text{ г}}{85{,}67 \text{ г} \cdot \text{экв.}^{-1}} = 1{,}167 \text{ экв. } Ba(OH)_2$$

Для его нейтрализации потребуется такое же число эквивалеитов азотной кислоты, т.е.

$$1{,}167 \text{ экв.} \cdot 63{,}01 \text{ г} \cdot \text{экв.}^{-1} = 73{,}53 \text{ г азотной кислоты}$$

Другое решение

Этот пример можно также решить, используя полное уравнение реакции

$$2HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Молярное количество гидроксида бария, вступающего в реакцию, равно

$$\frac{100{,}0 \text{ г}}{171{,}3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}5838 \text{ моля } Ba(OH)_2$$

Из полного уравнения реакции следует, что в ней должно принять участие вдвое большее молярное количество азотной кислоты, т.е. 1,167 моля HNO_3, что составит в граммах

$$1{,}167 \text{ моля} \cdot 63{,}01 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 73{,}53 \text{ г азотной кислоты}$$

Метод эквивалентов позволяет обойтись без использования полного уравнения реакции.

Нормальная концентрация, или **нормальность** раствора (н.), показывает, сколько грамм-эквивалентов вещества содержится в 1 л его раствора. Например, 1,00 М раствор фосфорной кислоты имеет нормальность, равную 3,00 н., а 0,010 М раствор $Ca(OH)_2$ имеет нормальность 0,020 н.

Пример 18

Допустим, что 4,00 г гидроксида натрия растворены в воде и объем раствора доведен до 500 мл. Найдите молярность и нормальность полученного раствора.

Решение

Поскольку молекулярная масса NaOH равна 40,0 г · моль$^{-1}$, имеющееся количество вещества содержит

$$\frac{4{,}00 \text{ г}}{40{,}0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}100 \text{ моля NaOH}$$

Следовательно, молярность полученного раствора равна

$$\frac{0{,}100 \text{ моля NaOH}}{0{,}500 \text{ л раствора}} = 0{,}200 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \text{ иначе } 0{,}200 \text{ М NaOH}$$

Поскольку 1 моль NaOH высвобождает 1 моль ионов OH^-, молярность раствора должна совпадать с его нормальностью. Таким образом, нормальность полученного раствора равна 0,200 н.

Пример 19

10,0 г серной кислоты H_2SO_4 осторожно смешивают с достаточным количеством воды так, чтобы окончательный объем достиг 750 мл. Каковы молярность и нормальность полученного раствора?

Решение

$$\frac{10{,}0 \text{ г}}{98{,}1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}102 \text{ моля серной кислоты}$$

$$\frac{0{,}102 \text{ моля}}{0{,}750 \text{ л}} = 0{,}136 \text{ М раствор серной кислоты}$$

Поскольку каждый моль серной кислоты высвобождает 2 эквивалента ионов H^+, полученный раствор серной кислоты имеет нормальность, равную $2 \cdot 0{,}136 = 0{,}272$ н., т.е. представляет собой 0,272 н. раствор H_2SO_4.

Кислотно-основное титрование

Химики часто используют **титрование** для определения относительных концентраций химических эквивалентов в кислотных или основных растворах (рис. 2-3). Постепенно прибавляя из бюретки (показанной на рисунке) раствор кислоты известной концентрации к анализируемому образцу основания, мы в конце концов достигнем **конечной точки титрования**, когда количество эквивалентов кислоты точно совпадет с количеством эквивалентов основания в растворе. Конечная точка титрования, т.е. момент достижения эквивалентности, может определяться при помощи какого-либо кислотно-основного **индикатора**. Зная использованный объем раствора кислоты и его концентрацию, можно вычислить число эквивалентов основания в анализируемом образце. Если N_A и N_B – нормальности растворов кислоты и основания, а V_A и V_B – их объемы в момент нейтрализации, то

$$\text{Число эквивалентов} = N_A V_A = N_B V_B \qquad (2\text{-}7)$$

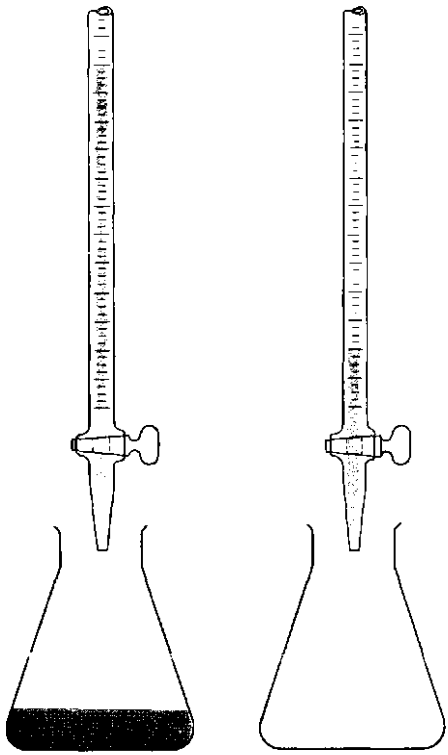


Рис. 2-3. Кислотно-основное титрование. Раствор в колбе содержит неизвестное число эквивалентов анализируемого основания (или кислоты). Бюретка калибрована таким образом, что позволяет измерять объем с точностью до 0,001 см^3. Она наполнена раствором сильной кислоты (или сильного основания) известной концентрации. Из бюретки в колбу медленно добавляют реагент до тех пор, пока в конечной точке титрования всего одна капля не заставит индикатор устойчиво изменить окраску. (Указанием того, что титрование приблизилось к конечной точке, является появление и исчезновение при размешивании окраски, которую индикатор должен приобрести после нейтрализации.) По уровню жидкости в бюретке, соответствующему конечной точке титрования, определяют полное количество кислоты (или основания), потребовавшееся для нейтрализации анализируемого раствора. В конечной точке титрования число эквивалентов кислоты и основания должно совпадать.

Пример 20

Допустим, что для нейтрализации 25,00 мл фосфорной кислоты H_3PO_4 достаточно 30,25 мл раствора гидроксида натрия. Каково отношение нормальностей этих двух растворов? Каково отношение их молярностей?

Решение

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{30{,}25 \text{ мл}}{25{,}00 \text{ мл}} = 1{,}210$$

Поскольку нормальность фосфорной кислоты втрое больше ее молярности, а нормальность раствора гидроксида натрия совпадает с его молярностью, искомое молярное отношение равно

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{N_A/3}{N_B} = 0{,}403$$

Пример 21

При титровании 25,00 мл раствора гидроксида кальция, $Ca(OH)_2$, для его нейтрализации потребовалось 10,81 мл 0,100 н. раствора HCl. Вычислите а) нормальность раствора $Ca(OH)_2$, б) молярность и в) число граммов $Ca(OH)_2$, содержащихся в образце раствора.

Решение

Нормальность раствора $Ca(OH)_2$ равна

$$N_B = \frac{V_A}{V_B} \cdot N_A = \frac{10{,}81 \text{ мл}}{25{,}00 \text{ мл}} \cdot 0{,}100 \text{ н.} = 0{,}0432 \text{ н.}$$

Поскольку 1 моль гидроксида кальция высвобождает 2 экв. ионов OH^-, его молярность вдвое меньше нормальности и, следовательно, анализируемый раствор представляет собой 0,0216 М $Ca(OH)_2$. Число молей $Ca(OH)_2$, содержащихся в образце, равно

$$0{,}216 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0{,}02500 \text{ л} = 0{,}000514 \text{ моля}$$

Поскольку молекулярная масса $Ca(OH)_2$ равна 74,1 г · моль$^{-1}$, в образце содержится

$$0{,}000541 \text{ моля} \cdot 74{,}1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0{,}0401 \text{ г } Ca(OH)_2$$

Пример 22

Химик-органик синтезирует новую кислоту. Он растворяет 0,500 г этой кислоты в определенном объеме воды и устанавливает, что для нейтрализации полученного раствора требуется 15,73 мл 0,437 н. раствора NaOH. Чему равен грамм-эквивалент синтезированной им кислоты? Если известно, что эта кислота содержит три ионизуемые группы —COOH, чему равна ее молекулярная масса?

Решение

Число эквивалентов основания, понадобившееся для нейтрализации,

$$0{,}01573 \text{ л} \cdot 0{,}437 \text{ экв.} \cdot \text{л}^{-1} = 0{,}00687 \text{ экв.}$$

Грамм-эквивалент кислоты определяется из соотношения

$$\frac{0{,}500\ \text{г}}{0{,}00687\ \text{экв.}} = 72{,}8\ \text{г}\cdot\text{экв.}^{-1}$$

Так как грамм-эквивалент кислоты равен 72,8 г, а каждый ее моль высвобождает 3 эквивалента протонов H^+, молекулярная масса кислоты должна быть равна $3 \cdot 72{,}8\ \text{г} = 218\ \text{г}$.

2-6. ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ И ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

До сих пор в этой главе рассматривались химические следствия закона сохранения массы и почти ничего не говорилось об энергии. Но закон, согласно которому теплоты реакций аддитивны и энергия процесса не зависит от того, проводится ли он в одну или несколько стадий, играет в химии очень важную роль. Теплота и работа являются различными формами энергии и измеряются в одинаковых единицах. Если вы совершаете работу над каким-либо телом или совокупностью тел, можно повысить энергию этой системы или нагреть ее в зависимости от того, каким образом совершается работа. Когда мы поднимаем тяжелый предмет, работа превращается в его потенциальную энергию, а трение приводит к превращению работы в теплоту. И наоборот, при падении тяжелого предмета энергия превращается в теплоту, а при работе автомобильного двигателя выделяемая в нем теплота превращается в работу. Химиков обычно гораздо больше интересует тепловая форма энергии, а не работа: их занимает теплота, которая может поглощаться или выделяться при протекании химической реакции.

Согласно законам движения Ньютона, сила, действующая на тело, равна произведению его массы на вызываемое ускорение

$$\text{Сила} = \text{Масса} \cdot \text{Ускорение}$$

$$F = m \cdot a$$

Единицей силы в системе СИ является 1 **ньютон** (Н) – такая сила придает телу массой 1,00 кг ускорение 1 $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ за секунду (1 $\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$). Следовательно, $1\ \text{Н} = 1\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$. (Напомним, что длина в системе СИ измеряется в метрах, а масса – в килограммах.)

Пример 23

Игрок в бейсбол при подаче гонит мяч массой 5,00 унций по дуге длиной 5,00 м, доводя его скорость от нуля до 90 миль в час. Какое среднее ускорение сообщает он мячу во время подачи и с какой средней силой действует на него в это время?

Решение

Допустим, что на протяжении всего времени t действия силы F мяч движется с одинаковым ускорением a (совершает равномерно-ускоренное движение). Тогда его конечная скорость $v = at$, а пройденное за время t действия силы расстояние

$s = \frac{1}{2}at^2$. Исключая из этих двух выражений время, получим $a = v^2/2s$. Если $v = 40{,}2$ м·с$^{-1}$ (90 миль в час) и $s = 5{,}00$ м, то

$$a = \frac{(40{,}2)^2}{2 \cdot 5{,}00} = 162 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$$

Поскольку масса мяча $m = 0{,}142$ кг (5,00 унций), средняя сила, действующая на него во время подачи, равна

$$F = m \cdot a = 0{,}142 \cdot 162 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2} = 23{,}0 \text{ Н}$$

Работа, совершаемая над телом при его перемещении, равна произведению силы, действующей в направлении перемещения тела, на пройденное телом расстояние

$$\text{Работа} = \text{Сила} \cdot \text{Расстояние}$$

Единицей работы является **джоуль**. 1 джоуль (Дж) – это работа, совершаемая при действии силы в 1 Н, которая перемещает тело на расстояние 1 м. Следовательно, 1 Дж = 1 Н·м = 1 кг·м^2·с$^{-2}$. Если под действием силы тело приходит в движение, выполненная над телом работа превращается в его кинетическую энергию (энергию движения); в реальных условиях часть работы обычно превращается в тепло (например, из-за наличия трения).

Пример 24

Какая работа выполняется над бейсбольным мячом во время подачи, описанной в примере 23? Какую кинетическую энергию приобретает мяч в конце подачи?

Решение

Работа, выполненная над бейсбольным мячом, равна

$$W = F \cdot s = 23{,}0 \text{ Н} \cdot 5{,}00 \text{ м} = 115 \text{ Н} \cdot \text{м} = 115 \text{ Дж}$$

В конце подачи мяч приобретает кинетическую энергию 115 Дж.

Для проверки полученного результата вычислим кинетическую энергию по формуле, при помощи которой вводится ее определение:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot 0{,}142 \cdot (40{,}2)^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = 115 \text{ Дж}$$

Джоуль является очень удобной единицей измерения теплоты, так как с его помощью легко понять связь между теплотой, работой и энергией. До введения системы СИ в химии было принято пользоваться в качестве единицы измерения теплоты **калорией**. Одна калория (кал) определяется как количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 г чистой воды на 1°С (точнее от 14,5 до 15,5°С). Это определение основано на измерениях теплоты и непосредственно не связано с работой. Дело в том, что калория была введена в XIX столетии, когда еще не было известно, что теплота и работа являются различными формами энергии.

В данной книге в качестве единицы измерения теплоты используется только джоуль, однако следует знать и о калории, поскольку в старой литературе повсеместно используется именно калория. Калория приблизительно вчетверо больше джоуля: **1 кал = 4,184 Дж**. Теплоты реакций для молярных количеств веществ обычно имеют порядок килоджоулей (кДж) или килокалорий (ккал); 1 кДж = 1000 Дж и 1 ккал = 1000 кал.

Представление о теплоте реакции и о законе аддитивности теплот реакций можно получить на примере разложения пероксида водорода, H_2O_2. Когда водный раствор пероксида водорода реагирует с образованием газообразного кислорода и жидкой воды, происходит заметное выделение тепла. Количество выделяемой теплоты в некоторой степени зависит от температуры, при которой проводится реакция, однако при 25°С – именно такую температуру называют *комнатной температурой* при измерениях и табулировании теплот реакций – при разложении 1 моля H_2O_2 выделяется 94,7 кДж тепла. (Если бы эту энергию можно было без потерь перевести в работу, ее хватило бы для осуществления 823 подач бейсбольного мяча, подобных описанной в примере 24.)

Теплоту химической реакции, проводимой при постоянном давлении (или хотя бы при условии, что окончательное давление совпадает с исходным), принято называть изменением **энтальпии** реагирующей системы, ΔH (читается «дельта-аш»). Как мы узнаем из гл. 15, изменение **энергии** ΔE соответствует теплоте реакции, проводимой при постоянном объеме, например в калориметрической бомбе, показанной на рис. 2-4. Энтальпию можно рассматривать как энергию, в которую внесена поправка, учитывающая работу, которую могли совершить реагенты, отталкивая атмосферу, если они расширялись во время реакции. Различие между ΔE и ΔH невелико, но очень важно, хотя сейчас мы еще не будем уделять ему внимания. Если в процессе реакции выделяется теплота, то энтальпия реагирующей системы убывает; в этом случае изменение энтальпии ΔH отрицательно. Такие реакции называются **экзотермическими**. Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются **эндотермическими**; в таких реакциях происходит возрастание энтальпии реакционной смеси. Для реакции разложения пероксида водорода можно записать:

$$H_2O_2(\text{водн.}) \rightarrow H_2O(\text{ж.}) + \frac{1}{2}O_2(\text{г.}) \quad \Delta H = -94{,}7 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}8)$$

Это количество теплоты выделяется при разложении 1 моля пероксида водорода на 1 моль воды и 1/2 моля газообразного кислорода, т.е. в расчете на 1 моль реагента. Если удвоить все коэффициенты в уравнении реакции, то придется удвоить и теплоту реакции, поскольку она будет относиться теперь к вдвое большему количеству реагента:

$$2H_2O_2(\text{водн.}) \rightarrow 2H_2O(\text{ж.}) + O_2(\text{г.}) \quad \Delta H = -189{,}4 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}9)$$

Теплота реакции зависит также от физического состояния реагентов и продуктов. Если пероксид водорода заставить разлагаться на газо-

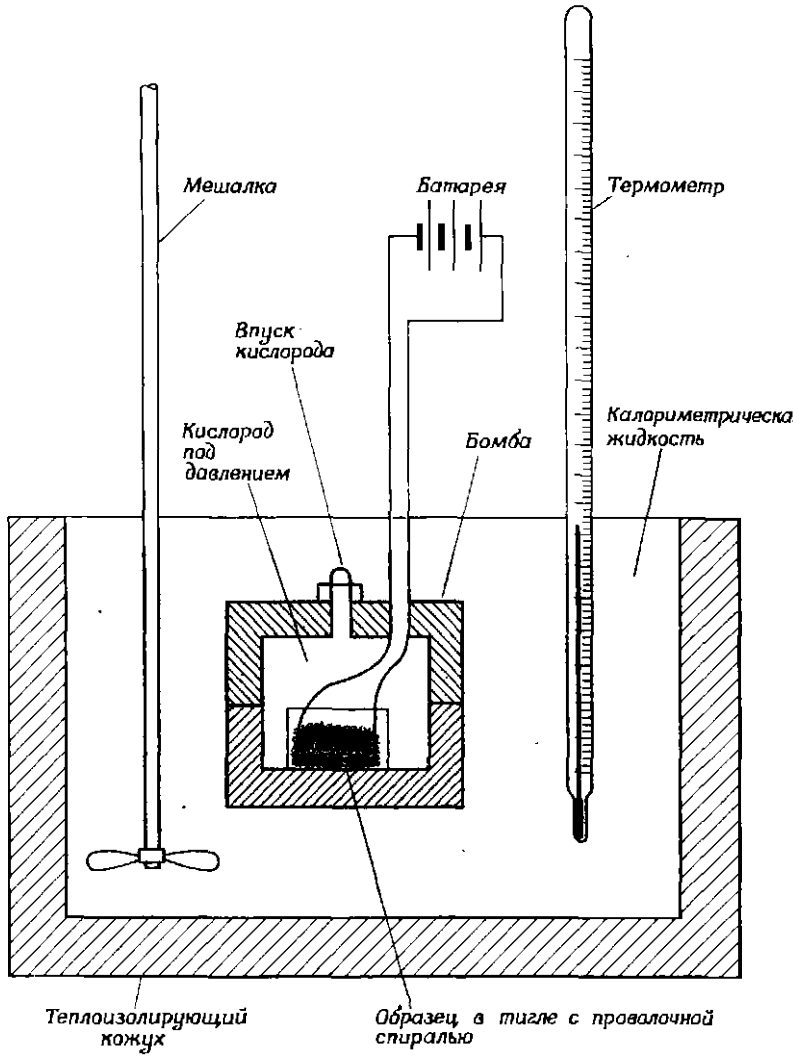


Рис. 2-4. Схематическое изображение калориметрической бомбы, используемой для измерения теплот сгорания. Взвешенный образец помещают в тигель, который в свою очередь устанавливают в калориметрическую бомбу. Образец полностью сгорает в кислороде под давлением (образец поджигают пропусканием тока через проволочную спираль, которая раскаляется при нагревании). Калориметр тщательно изолируется при помощи специального кожуха, в котором имеется терморегулятор (не показанный на рисунке). Температуру калориметрической жидкости измеряют термометром. По изменению температуры жидкости вычисляют теплоту реакции.

образный кислород и водяной пар, а не жидкую воду, часть молярной теплоты разложения H_2O_2 (94,7 кДж) затратится на испарение H_2O, которое описывается уравнением:

$$H_2O(ж.) \rightarrow H_2O(г.) \quad \Delta H = +44{,}0 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}10)$$

и поэтому при таком разложении пероксида водорода будет выделяться меньше теплоты:

$$H_2O_2(водн.) \rightarrow H_2O(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \quad \Delta H = -50{,}7 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}11)$$

Здесь мы молчаливо воспользовались очень важным предположением, что теплоты реакции аддитивны (рис. 2-5). Уравнение (2-9) в сумме с уравнением (2-10) дает уравнение (2-11), и поэтому мы предположили, что теплота третьей из этих реакций должна быть равна сумме первых двух:

$$\Delta H = -94{,}7 \text{ кДж} + 44{,}0 \text{ кДж} = -50{,}7 \text{ кДж}$$

Аддитивность теплот реакций вытекает непосредственно из первого закона термодинамики (см. гл. 15): изменение энергии или энтальпии между двумя состояниями системы зависит только от самих этих состояний, а не от того, каким образом осуществляется переход между ними. Совокупность химических веществ в заданном состоянии обладает определенной энергией и определенной энтальпией, причем ни энергия, ни энтальпия не зави-

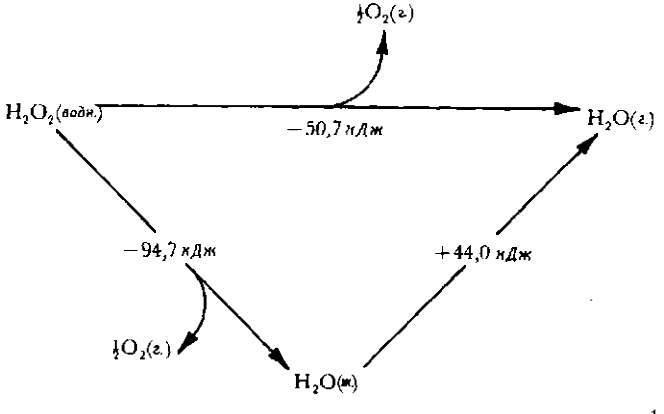


Рис. 2-5. Изменение энтальпии в реакции $H_2O_2(водн.) \rightarrow H_2O(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$ можно определить без измерения, суммируя ΔH для двух реакций:

$H_2O_2(водн.) \rightarrow H_2O(ж.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \quad \Delta H = -94{,}7$ кДж

$H_2O(ж.) \rightarrow H_2O(г.) \quad \Delta H = 44{,}0$ кДж

сят от того, каким образом эти вещества были приведены в рассматриваемое состояние. (Это означает, что предыстория рассматриваемых химических веществ может влиять на имеющуюся у них энергию и энтальпию, но нам нет нужды знать эту предысторию, чтобы измерить значения E и H.) Следовательно, разность между энтальпиями реагентов и продуктов, т.е. теплота реакции, должна зависеть только от исходного и конечного состояний, а не от того конкретного пути, по которому следует реакция. Это утверждение носит название **закона аддитивности теплот реакций (закон Гесса)** и является прямым следствием первого закона термодинамики.

Применение закона Гесса избавляет от проведения большого числа излишних экспериментов в термохимии (так называется раздел химии, посвященный теплотам реакций и энергетическим свойствам веществ). Совершенно не обязательно измерять и табулировать изменение энтальпии каждой возможной химической реакции. Например, если известны теплота испарения жидкой воды [уравнение (2-10)] и теплота разложения пероксида водорода с образованием жидкой воды [уравнение (2-9)], то совсем не обязательно измерять теплоту разложения пероксида водорода с образованием водяного пара; эту величину гораздо проще получить путем вычислений. Если какая-либо интересующая нас реакция трудно поддается проведению в лабораторных условиях, нужно попытаться подобрать последовательность легче осуществляемых реакций, сумма которых дает необходимую реакцию. После измерения изменений энтальпии для всех индивидуальных реакций в такой последовательности можно просуммировать соответствующие изменения энтальпии подобно самим химическим уравнениям и найти теплоту труднопроводимой реакции.

Допустим, что кто-либо предлагает схему получения алмазов путем окисления метана

$$CH_4(г.) + O_2(г.) \rightarrow C(алмаз) + 2H_2(ж.)$$

[Для углерода недостаточно применять обозначение (кр.), поскольку кристаллический углерод может существовать в двух различных модификациях - в виде алмаза или графита.] Требуется выяснить, будет ли в этой реакции выделяться теплота, которую следует учесть при конструировании реактора. Подобный синтез никогда не проводился (и, по-видимому, никогда не будет осуществлен), но тем не менее можно получить ответ на поставленный вопрос, используя данные о теплотах некоторых легко осуществляемых реакций. **Теплотой сгорания** вещества, содержащего C, N, O и H, называется теплота реакции данного вещества (в расчете на его одномолярное количество) с достаточным количеством кислорода, продуктами которой являются CO_2, N_2 и жидкая H_2O. Теплоты сгорания легко поддаются измерению и исторически были первыми теплотами реакций, измерявшимися и табулируемыми систематически. Подробные таблицы теплот сгорания можно найти в специальных термохимических справочниках. Теплоты сгорания метана и алмаза равны

$$CH_4(г.) + 2O_2(г.) \rightarrow CO_2(г.) + 2H_2O(ж.) \quad \Delta H = -890 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}12)$$

$$C(\text{алмаз}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.}) \qquad \Delta H = -395 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}13)$$

Уравнение интересующей нас реакции синтеза алмаза получается вычитанием уравнения (2-13) из уравнения (2-12) либо суммированием уравнения (2-12) с обращенным уравнением (2-13), а искомая теплота реакции определяется точно таким же способом:

$$CH_4(\text{г.}) + 2O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.}) + 2H_2O(\text{ж.}) \qquad \Delta H = -890 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}12)$$

$$CO_2(\text{г.}) \rightarrow C(\text{алмаз}) + O_2(\text{г.}) \qquad \Delta H = +395 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}14)$$

$$CH_4(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow C(\text{алмаз}) + 2H_2O(\text{ж.}) \qquad \Delta H = -495 \text{ кДж}$$

Следует отметить, что когда мы обращаем уравнение реакции и проводим ее в противоположном направлении, тепловой эффект реакции меняет знак, т. е. процесс, при котором выделяется 395 кДж тепла, при проведении его в противоположном направлении должен поглощать 395 кДж тепла.

Теплоты образования

Благодаря аддитивности теплот реакции мы избавлены от необходимости табулировать теплоты всех реакций; достаточно иметь сведения о теплотах лишь того минимума реакций, из которых можно получить все остальные. Подобный минимум, принятый всеми учеными и инженерами, представляет собой **теплоты образования** соединений из входящих в них чистых элементов в **стандартных состояниях**. Для кристаллических и жидких веществ стандартное состояние определяется как наиболее распространенная форма элемента при 25°С (298 К) и внешнем давлении 1 атмосфера* (атм); стандартное состояние газов определяется аналогичным образом, но при *парциальном*** давлении 1 атм. В термодинамических измерениях стандартным состоянием углерода считается графит, а не алмаз. Теплоты образования всех веществ, участвующих в гипотетическом синтезе алмаза, таковы:

$$C(\text{графит}) + 2H_2(\text{г.}) \rightarrow CH_4(\text{г.}) \qquad \Delta H = -74{,}8 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}16)$$

$$C(\text{графит}) \rightarrow C(\text{алмаз}) \qquad \Delta H = +1{,}9 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}17)$$

$$H_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}O_2(\text{г.}) \rightarrow H_2O(\text{ж.}) \qquad \Delta H = -285{,}8 \text{ кДж} \qquad (2\text{-}18)$$

Таблица стандартных теплот образования ΔH° соединений из чистых элементов приведена в приложении 3. В этой таблице нижний индекс 298 оз-

---

* Переход от значений температуры в шкале Цельсия к значениям в шкале Кельвина рассматривается в гл. 3; там же обсуждается и атмосфера как единица давления. (В системе СИ при использовании шкалы температур Кельвина знак градуса не указывается.)

** Парциальным давлением газа в газовой смеси называется давление, которое оказывал бы данный газ в отсутствие всех остальных газов в прежнем объеме.

начает температуру (298 K), а верхний индекс – знак градуса – означает, что реагенты и продукты находятся в своих стандартных состояниях.

Чтобы проиллюстрировать, как по теплотам образования веществ можно определить теплоту общей реакции, вернемся снова к гипотетической реакции синтеза алмаза, описываемой уравнением (2-15). Это уравнение можно получить суммированием уравнения (2-17) с удвоенным уравнением (2-18) и обращенным уравнением (2-16):

$C(\text{графит}) \rightarrow C(\text{алмаз})$	$\Delta H = + 1{,}9$ кДж	(2-17)
$2H_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow 2H_2O(\text{ж.})$	$\Delta H = - 571{,}6$ кДж	2·(2-18)
$CH_4(\text{г.}) \rightarrow C(\text{графит}) + 2H_2(\text{г.})$	$\Delta H = + 74{,}8$ кДж	– (2-16)
$CH_4(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow C(\text{алмаз}) + 2H_2O(\text{ж.})$	$\Delta H = - 494{,}9$ кДж	(2-15)

Теплота реакции вычисляется точно таким же способом:

$$\Delta H = (+ 1{,}9) + 2(- 285{,}8) - (- 74{,}8) = - 494{,}9 \text{ кДж}$$

Нетрудно понять, что при таких вычислениях следует быть очень внимательными к знакам и коэффициентам. Чтобы не ошибиться, следует выписать отдельно каждое уравнение с соответствующей теплотой реакции в таком виде, чтобы сумма всех индивидуальных уравнений давала требуемую реакцию. Если все коэффициенты какого-либо уравнения умножены на произвольное число n, на это же число n должна быть умножена соответствующая теплота образования, а если используется обращенное уравнение реакции образования, то следует изменить знак перед табличной величиной ΔH. Когда индивидуальные уравнения суммируются для получения требуемой реакции, сумма индивидуальных теплот образования дает искомую теплоту реакции.

Принято рассматривать теплоту образования соединения как его абсолютную энтальпию, хотя это возможно только потому, что теплоты образования элементов, согласно определению, полагаются равными нулю. Благодаря этому теплота реакции может быть вычислена как разность между суммой теплот образования всех продуктов и суммой теплот образования всех реагентов с учетом коэффициентов, соответствующих каждому веществу в полном уравнении реакции.

Пример 25

Чему равна стандартная теплота реакции восстановления оксида трехвалентного железа углеродом до железа и монооксида углерода, протекающей в доменной печи?

Решение

Запишем уравнение реакции, указав под каждым веществом его стандартную теплоту образования:

	Fe_2O_3(тв.)	+ 3C(графит)	→ 2Fe(тв.)	+ 3CO(г.)
ΔH, кДж·моль$^{-1}$:	− 822,1	0,0	0,0	− 110,5

Стандартная теплота образования элементов по определению равна нулю. Стандартная теплота рассматриваемой реакции равна

$$\Delta H^\circ = 2(0,0) + 3(-110,5) - (-822,1) - 3(0,0) = +490,6 \text{ кДж}$$

Полученный результат согласуется с известным фактом, что при восстановлении железной руды до свободного железа необходимо подводить к реакционной системе большое количество теплоты. Отметим, однако, что 490,6 кДж – это теплота, которая поглощалась бы, если бы реакция проводилась при 298 К, а не при 1800 К, как это происходит в доменной печи. Однако вычисленное значение может рассматриваться как теплота, поглощаемая при нагревании оксида железа(III) и углерода от 298 до 1800 К, последующей реакции между ними и охлаждении продуктов до комнатной температуры. Изменение энтальпии, или теплота реакции, зависит только от исходного и конечного состояний участников реакции, а не от того, остается ли температура постоянной или поднимается до уровня, достигаемого в доменной печи, и опускается снова. Важно лишь то, что в конце процесса, как и в его начале, температура имеет значение 298 К.

В качестве другого примера укажем, что теплота, выделяемая при получении воды из водорода и кислорода, не зависит от того, взрывается ли смесь взятых при 298 К газов H_2 и O_2, а затем полученная вода снова охлаждается до 298 К, или та же самая смесь медленно реагирует в присутствии катализатора из сильно измельченной платины без повышения температуры. Поэтому, когда мы ссылаемся на теплоты реакции и утверждаем, что полученные значения относятся к процессу, проводимому «при давлении 1 атм и 298 К», требуется только, чтобы реакция начиналась при этих условиях, а продукты были приведены к ним. Вот почему таблицы стандартных теплот образования (приложение 3) играют столь важную роль.

Пример 26

Определите теплоту сгорания жидкого бензола.

Решение

Запишем полное уравнение реакции с указанием теплот образования всех участвующих в нем веществ:

$$2C_6H_6(\text{ж.}) + 15O_2(\text{г.}) \rightarrow 12CO_2(\text{г.}) + 6H_2O(\text{ж.})$$

ΔH, кДж·моль$^{-1}$:	+ 49,0	0,0	− 393,5	− 285,8

Теплота этой реакции, как она записана (с 2 молями бензола), равна

$$\Delta H = 12(-393,5) + 6(-285,8) - 2(+49,0) - 15(0,0) = -6540 \text{ кДж}$$

Следовательно, теплота сгорания 1 моля бензола должна быть равна половине этой величины, т.е. –3270 кДж·моль$^{-1}$.

2-7. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Может показаться странным, что ученые, которые, по всей видимости, интересуются изменениями, происходящими с материей, уделяют столько внимания поиску законов сохранения, указывающих нам, что́ неизменно в природе. Общеизвестно, что в природе происходят постоянные изменения: сменяются времена года, все живое развивается и умирает, горы выветриваются и превращаются в почву. Однако эти наблюдения еще не имеют ничего общего с наукой. В первобытном обществе жрецами становились не те философы, которые замечали, что весна переходит в лето, а оно в свою очередь в зиму, но трезвые практики, подмечавшие, что весна всегда возвращается снова, и научившиеся вычислять заранее момент ее прихода. Именно такие знания были нужны племени.

Настоящая наука начинается тогда, когда мы понимаем, каковы ограничения произвольных изменений. Камень, брошенный вверх, не поднимется сколь-угодно высоко; в конце концов он начинает падать, поскольку имеет ограниченную кинетическую энергию. Автомобилю не хватает навсегда бака бензина из-за ограниченной химической энергии этого горючего. Химический завод не может выпускать больше продуктов, чем он получает сырья, так как должен выполняться закон сохранения массы. Пытаясь понять изменения, происходящие в природе, мы стараемся найти пределы, которыми предположительно ограничены эти изменения. Тогда можно предвидеть предстоящие изменения и извлечь пользу из этих сведений. Если вас настигает поезд, это менее опасно, чем преследование рассерженного автомобилиста, так как можно понять ограничения движения поезда и использовать эти знания, чтобы убраться с его пути.

Первыми двумя законами сохранения, установленными в науке, были законы сохранения массы и энергии. В физических законах движения, кроме того, часто используется закон сохранения импульса (количества движения). В ядерных реакциях может происходить взаимопревращение массы и энергии, но их сумма обязательно должна сохраняться. Ядерная энергия получается только за счет исчезновения массы: соотношение между массой и энергией было установлено Эйнштейном и носит его имя. Согласно соотношению Эйнштейна, $E = mc^2$, где E – энергия, m – соответствующая ей масса, а c – скорость света. В ядерных реакциях также происходит сохранение заряда. Когда ядро изотопа углерода-14 распадается с образованием ядра азота-14, это сопровождается испусканием электрона (происходит так называемый бета-распад)

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

Здесь верхние индексы указывают массовое число, или полное число тяжелых частиц – протонов и нейтронов в ядре, а это число одинаково в изотопах углерода-14 и азота-14. Приведенная реакция дает пример

сохранения тяжелых частиц, связанный с законом сохранения массы. Нижние индексы определяют заряд частиц, который мог увеличиться от $+6$ до $+7$ только за счет того, что в окружающую среду был испущен отрицательный заряд. Этот заряд -1 несет электрон, испускаемый при бета-распаде. Полный заряд в результате реакции сохраняется.

В ядерных реакциях и реакциях между элементарными частицами происходит точное или почти точное сохранение даже таких мало известных свойств, как **четность**, **странность** и «**шарм**» (привлекательность). Эти свойства представляются довольно таинственными, поскольку мы ничего не слыхали о них раньше, прежде чем узнали о необходимости их сохранения. Масса и энергия были известны задолго до того, как были обнаружены законы их сохранения. Но кто когда-нибудь слыхал о «шарме» элемеитарных частиц, прежде чем был провозглашен закон его сохранения? Во-

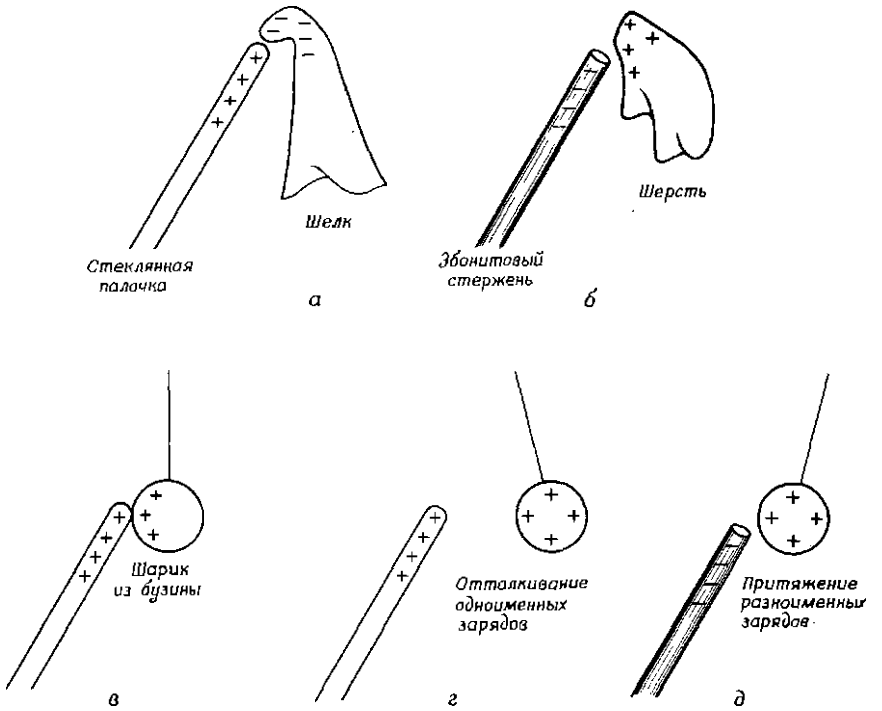


Рис. 2-6. Два типа электрических зарядов были обнаружены еще в XVIII в. Стеклянная палочка, натертая шелком, приобретает заряд одного типа (*а*), а эбонитовый стержень, натертый шерстью, приобретает заряд другого типа (*б*). После того как заряд переносят на легкий шарик из бузины (*в*), по его отклонению можно убедиться в наличии сил отталкивания между одноименными зарядами (*г*) и сил притяжения между разноименными зарядами (*д*).

преки обычной логической последовательности сначала было замечено, что элементарные частицы поддаются распределению на классы, причем для каждого класса могут быть установлены строгие правила взаимодействия между принадлежащими к нему частицами, а затем было открыто новое свойство, при сохранении которого в реакциях между частицами удается предсказать их наблюдаемое поведение.

Впрочем, эта ситуация не слишком отличается от того, как был в свое время открыт электростатический заряд (рис. 2-6). В XVIII в. экспериментаторы наблюдали, что при энергичном трении стеклянной палочки о шелк на ней накапливается заряд, который можно частично передать легкому пластмассовому шарику, висящему на нити. После того как шарик получал заряд от стеклянной палочки, он отталкивался от нее. Но, кроме того, было обнаружено, что при натирании эбонитового стержня шерстью этот стержень притягивает легкий шарик из бузины, предварительно наэлектризованный прикосновением натертой о шелк стеклянной палочки. Чтобы объяснить наблюдаемые явления, ученые предположили существование двух различных типов заряда, а также наличие сил притяжения между зарядами разных типов и сил отталкивания между зарядами одного типа. Бенджамин Франклин стал называть заряды этих двух типов *положительными* и *отрицательными*. Заряд во времена Франклина был не менее таинственным свойством, чем «шарм» или «странность» в наши дни.

В основе всех законов сохранения лежит общая идея: когда нам известно, чего не может произойти, мы может лучше предсказать, что будет происходить. Для химиков наиболее важными являются законы сохранения массы и энергии, и все расчеты, приведенные в данной главе, основаны на применении следствий из этих законов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для химика закон сохранения массы означает сохранение полного числа атомов каждого типа в химической реакции. В продуктах реакции должно содержаться точно столько же атомов каждого типа, сколько их имеется в реагентах. Химик подсчитывает молекулы, определяя массу вещества путем его взвешивания, а затем переводит массу вещества в граммах в соответствующее число молей. Моль любого вещества содержит всегда одно и то же количество частиц, $N = 6{,}022 \cdot 10^{23}$. Масса этого числа частиц, выраженная в граммах, численно совпадает с молекулярной массой вещества, выраженной в атомных единицах массы. Чтобы определить число молей вещества в его образце, следует разделить массу образца в граммах на молекулярную массу вещества в граммах на моль.

Элементный анализ вещества позволяет определить его относительный весовой (массовый) состав в процентах, т.е. число граммов каждого элемента в 100 г анализируемого вещества. Разделив полученные массы каждого элемента на их атомные массы, находим набор чисел, дающий относительный атомный состав вещества, т.е. указывающий относительное количество атомов каждого типа в этом веществе. Простейшая хи-

мическая формула, указывающая относительное число атомов каждого типа в веществе, называется его **эмпирической формулой**. Если вещество представляет собой соль, то оно не содержит дискретных молекул; тем не менее его эмпирическая формула при записи химических уравнений используется таким же образом, как если бы она была молекулярной формулой. Если вещество состоит из молекул, то его истинная молекулярная формула и молекулярная масса могут совпадать с эмпирической формулой и формульной массой вещества, но могут быть кратными им. Элементный анализ сам по себе недостаточен для определения истинной молекулярной формулы вещества, но если из других физических измерений известно хотя бы приблизительное значение его молекулярной массы, то это значение можно использовать для выбора правильного кратного эмпирической формулы в качестве истинной молекулярной формулы.

Химическое уравнение называется **полным**, если в нем указаны правильные молекулярные или эмпирические формулы каждого реагента и продукта и если суммарное число атомов каждого сорта (типа) в левой части уравнения точно совпадает с суммарным числом атомов этого типа в правой части уравнения. Коэффициенты при реагентах и продуктах не обязательно должны быть целочисленными, но иногда это оказывается удобным. Если все коэффициенты в обоих частях полного химического уравнения умножить или разделить на одинаковое число, уравнение не нарушится.

Полное химическое уравнение указывает относительное количество реагентов и продуктов, участвующих в реакции. На атомном уровне оно указывает относительное количество атомов и молекул, принимающих участие в реакции. Однако оно не дает никаких сведений о механизме протекания реакции. Реакция может осуществляться в одну или несколько последовательно протекающих стадий, но и в том и в другом случае она описывается одинаковым общим химическим уравнением. Основываясь на полном химическом уравнении, можно рассчитать правильные относительные количества реагентов, предсказать количество образующихся продуктов, если реакция будет полностью завершена, а также решить, какой из реагентов имеется в избытке перед началом реакции.

Химические реакции особенно удобно проводить в растворах, поскольку жидкости легко поддаются количественным измерениям, с ними удобно обращаться и их можно быстро смешивать. Молярная концентрация c, или **молярность**, реагента или продукта представляет собой число молей этого вещества, содержащееся в литре раствора. В отличие от этого **моляльностью** m раствора называется число молей вещества, приходящееся на килограмм растворителя. Если растворителем является вода, то поскольку ее плотность равна 1 $г \cdot мл^{-1}$, моляльность раствора соответствует числу молей растворенного вещества на литр растворителя, но и при таком определении моляльность отличается от молярности, поскольку при смешении растворителя с растворяемым веществом результирующий объем полученного раствора, как правило, несколько отличается от первоначального объема растворителя. Для разбавленных растворов

это увеличение объема при растворении становится пренебрежимо малым, и поэтому моляльность и молярность разбавленных водных растворов становятся практически эквивалентными. При вычислении концентрации получаемых растворов следует помнить, что добавление растворителя не изменяет числа молей растворенного вещества, т.е.

$$\text{Число молей растворенного вещества} = cV = \text{const}$$

Согласно классическому определению Аррениуса, кислота представляет собой вещество, которое при добавлении к воде повышает в ней концентрацию ионов водорода, $[H^+]$, а основание – вещество, повышающее в воде концентрацию гидроксидных ионов, $[OH^-]$. 1 моль различных кислот может высвобождать при полной диссоциации 1, 2 или 3 моля ионов H^+. **Грамм-эквивалентом** кислоты называется такое ее количество в граммах, которое способно при полной диссоциации высвободить 1 моль протонов H^+, поэтому грамм-эквивалент такой кислоты, как H_3PO_4, равен одной трети ее молекулярной массы. Точно так же если какое-либо основание способно высвобождать при полной диссоциации в растворе 2 моля ионов OH^-, как, например, $Ca(OH)_2$, то грамм-эквивалент такого основания равен половине его молекулярной массы.

Хотя всякая кислота в принципе способна давать 1 или больше молей ионов H^+ на моль этой кислоты, на самом деле степень ее диссоциации может оказаться меньшей, если она сильно удерживает ионы водорода. Кислоты, неспособные к полной диссоциации в воде, называются **слабыми кислотами**, а полностью диссоциирующие в воде – **сильными кислотами**. Но определение грамм-эквивалента кислоты не зависит от степени ее диссоциации. Несмотря на то что угольная кислота, H_2CO_3, лишь частично диссоциирует в чистой воде, ее грамм-эквивалент все равно составляет половину ее молекулярной массы. Если часть ионов H^+, образуемых в воде угольной кислотой, соединится с ионами OH^- добавленного в раствор основания, произойдет дальнейшая диссоциация угольной кислоты с высвобождением новых ионов H^+, и так будет продолжаться до тех пор, пока в растворе останутся только ионы CO_3^{2-}.

Реакция между ионами H^+, выделяющимися при диссоциации кислоты, и ионами OH^-, образованными основанием, называется **нейтрализацией**

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

В таких реакциях один **эквивалент**, т.е. грамм-эквивалентное количество, кислоты всегда нейтрализуется одним эквивалентом основания. Поэтому количество кислоты в анализируемом образце можно определить, измерив количество раствора основания с известной концентрацией, которое требуется для полной нейтрализации кислоты. Такой способ называется **титрованием** и широко используется как стандартный аналитический прием. **Нормальностью** N раствора кислоты или основания называется число их эквивалентов в 1 л раствора. Единица нормальности обозначается символом «н.». Для раствора кислоты, способной при полной диссоциации выс-

вобождать 3 протона на молекулу, нормальность втрое превышает молярность, поскольку грамм-эквивалент такой кислоты равен лишь одной трети ее молекулярной массы. Произведение нормальности N раствора кислоты или основания на объем раствора V равно числу эквивалентов соответствующего вещества, и поэтому при нейтрализации кислоты основанием в конечной точке титрования эти произведения должны совпадать:

$$N_{\text{А}}V_{\text{А}} = N_{\text{В}}V_{\text{В}}$$

Теплота, выделяемая при проведении химической реакции при постоянном объеме, является мерой уменьшения **энергии** E реагирующей системы веществ. Если реакция проводится не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, то выделяемая в результате ее протекания теплота соответствует уменьшению несколько иного свойства – **энтальпии** H. Если при протекании реакции происходит выделение тепла, то изменение энтальпии ΔH считается отрицательным, а реакция называется **экзотермической**. Если при протекании реакции тепло поглощается, то ΔH считается положительным, а реакция называется **эндотермической**.

Теплота и работа представляют собой различные формы энергии. Если тело массой $m = 1$ кг получает ускорение $a = 1$ м·с$^{-2}$, то сила F, вызывающая такое ускорение, должна быть равна 1 **ньютону** (Н)

$$F = m \cdot a = 1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$$

Если такая сила действует на тело, перемещая его на расстояние $s = 1$ м, то выполненная ею работа W составляет **джоуль** (Дж):

$$W = F \cdot s = 1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$$

Чтобы получить представление о величине джоуля, укажем, что бейсбольный мяч массой около 150 г, летящий после подачи со скоростью около 150 км·ч$^{-1}$ (40 м·с$^{-1}$), обладает кинетической энергией в 120 Дж. Широко распространенная в прошлом единица измерения тепла – **калория** (кал) – приблизительно в четыре раза больше джоуля (точнее, 1 кал = = 4,184 Дж).

Первый закон термодинамики утверждает, что при переходе из одного состояния в другое изменение энергии или энтальпии зависит только от самих этих состояний, а не от того, каким образом осуществляется переход между ними. Следовательно, теплота химической реакции не зависит от того, в одну или несколько стадий проводится эта реакция, а определяется лишь исходным состоянием реагентов и конечным состоянием продуктов. Это означает аддитивность теплот реакций: если реакция А плюс реакция В дают реакцию С, то теплота реакции С может быть получена суммированием теплот реакций А и В. Указанное свойство аддитивности теплот реакций создает большую экономию при табулировании теплот реакций: достаточно измерить только тепловые эффекты ограниченного набора реакций, из которых можно скомбинировать все остальные реакции. В качестве такого набора выбирают реакции образования всех соединений из образующих их элементов, находящихся в стандартном состоянии.

Стандартным состоянием жидкого или кристаллического вещества принято считать его наиболее распространенную форму при температуре 298 K и внешнем давлении 1 атм. Аналогичное определение применяется и в отношении газов, но для них стандартное состояние соответствует парциальному давлению в 1 атм. **Стандартные теплоты образования** соединений из образующих их элементов приведены в табличной форме в приложении 3 для большого числа веществ.

Эти табулированные стандартные теплоты образования можно рассматривать как абсолютные энтальпии соответствующих веществ. Теплоту реакции, описываемой полным химическим уравнением, можно вычислить как разность между суммой стандартных теплот образования всех ее продуктов и суммой стандартных теплот образования всех реагентов. Разумеется, при этом следует внимательно следить за тем, чтобы каждая теплота образования была умножена на коэффициент при формуле соответствующего вещества в полном уравнении реакции и имела правильный знак.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Почему молярные количества реагентов и продуктов больше связаны с полным химическим уравнением реакции, чем массы соответствующих веществ, выраженные в граммах?
2. Почему закон сохранения массы в химических реакциях представляет собой нечто большее, чем просто правило сохранения суммарной массы веществ до и после химической реакции?
3. Что представляет собой эмпирическая формула соединения? Как она получается на основании элементного анализа, результаты которого выражаются в весовых (массовых) процентах?
4. Как эмпирическая формула вещества связана с его молекулярной формулой? Можно ли на основании только элементного анализа установить молекулярную формулу вещества?
5. Как можно, пользуясь эмпирической формулой вещества и приблизительным значением его молекулярной массы, установить точную молекулярную массу и молекулярную формулу вещества?
6. Что означает слово «полное» в полном уравнении химической реакции? Каким образом полное уравнение реакции иллюстрирует закон сохранения массы?
7. Могут ли в полном уравнении реакции содержаться нецелочисленные коэффициенты, например допустима ли в нем запись $3\frac{1}{2}H_2O$? Каков смысл уравнения, в котором указаны «половинки» молекул?
8. Каким образом полное уравнение реакции позволяет предсказывать количество образующихся в ней продуктов? Как оно может быть использовано для расчета относительного количества необходимых реагентов?
9. В чем различие между молярностью и моляльностью – единицами измерения концентрации растворов?

10. В разбавленных водных растворах значения молярности и моляльности практически совпадают. Почему это происходит? Почему это относится только к водным растворам?
11. Что называется нормальностью раствора? С чем это понятие больше связано – с молярностью или моляльностью? Для какого типа химических реакций удобно пользоваться нормальностью как единицей измерения концентрации?
12. Приведите определения кислоты и основания по Аррениусу.
13. Чем отличаются сильные и слабые кислоты?
14. Для каких кислот молекулярная масса совпадает с их грамм-эквивалентом? Почему молекулярная масса всегда равна целочисленному кратному грамм-эквивалента?
15. Что называется нейтрализацией? Что представляет собой продукт реакции нейтрализации?
16. Что называется титрованием? Как оно используется в химическом анализе? Какие сведения получают в результате кислотно-основного титрования?
17. Как используются в расчетах, связанных с титрованием, данные об эквивалентах кислот и оснований? Как связаны между собой эквиваленты кислоты и основания в конечной точке титрования, т. е. в момент достижения нейтральности раствора?
18. Какая единица используется в системе СИ для измерения теплоты, работы и энергии? Как эта единица связана с силой, действующей на тело при его перемещении?
19. В примере 23 указано, что ускорение a в равноускоренном движении, при котором покоившееся вначале тело приобретает в конце пути s скорость v, равно $a = v^2/2s$. Покажите, что кинетическая энергия тела оказывается равной $E = \frac{1}{2}mv^2$, полагая, что вся работа силы, действовавшей на тело, была израсходована только на его ускорение.
20. В чем различие между энергией E и энтальпией H? При каких условиях теплота реакции равна происходящему в результате нее изменению энергии? При каких условиях теплота реакции совпадает с изменением энтальпии?
21. Почему при вычислении теплоты реакции необходимо указывать состояние реагентов и продуктов?
22. Что говорит первый закон термодинамики об энергии E или энтальпии H, связанных с теплотой реакции? Какой вывод можно сделать из этого относительно аддитивности теплот реакций? Что означает эта аддитивность?
23. Каким образом правило аддитивности теплот реакций избавляет от лишнего труда?
24. Почему теплоты образования особенно удобны для табулирования? Как можно по данным о стандартных теплотах образования получать теплоты всех других реакций?

25. Почему при расчетах теплот реакций допустимо рассматривать стандартные теплоты образования веществ из элементов как абсолютные значения энтальпии этих веществ? Что происходит с элементами, входящими в левую часть всех уравнений, которым соответствуют табличные теплоты образования? Каким образом эти уравнения иллюстрируют закон сохранения массы?
26. Как следует понимать условие «при постоянном давлении и 298 K» при применении таблиц стандартных теплот образования, подобных помещенным в приложении 3? Почему эти таблицы допустимо использовать даже применительно к реакциям, при протекании которых температура не постоянно равна 298 K?

Весовой (массовый) анализ
или определение элементного состава

1. Каково относительное содержание (в весовых процентах) каждого элемента в $K_2Cr_2O_7$? Чему равна его молекулярная масса?
2. Нитроглицерин имеет химическую формулу $C_3H_5O_9N_3$. Вычислите его молекулярную массу и элементный состав в весовых процентах.

Эмпирическая формула

3. Один из компонентов портландцемента содержит 52,7% кальция (Ca), 12,3% кремния (Si) и 35,0% кислорода (O). Какова его эмпирическая формула?
4. Соединение имеет такой элементный состав: 22,8 вес.% натрия (Na), 21,5 вес.% бора (B) и 55,7 вес.% кислорода (O). Каковы его эмпирическая формула и формульная масса?

Молекулярная формула

5. Молекулярная масса оксида фосфора приблизительно равна 280 а.е.м. Элементный анализ показал, что это соединение содержит 43,6 вес.% фосфора. Определите молекулярную формулу и точное значение молекулярной массы данного оксида.
6. Когда 5,00 г неизвестного углеводорода (соединения, содержащего только углерод и водород) сжигают в качестве топлива, в результате образуется 14,65 г диоксида углерода CO_2. Какова эмпирическая формула этого углеводорода? Путем других экспериментов установлено, что молекулярная масса этого углеводорода имеет значение в интервале от 25 до 35 г·моль$^{-1}$. Каковы точная молекулярная масса этого соединения и его молекулярная формула? Запишите полное уравнение реакции сжигания данного углеводорода.

Расчет атомной массы

7. Металл M образует оксид M_2O_3, содержащий 68,4 вес.% металла. Вычислите атомную массу этого металла.

8. При полном осуществлении реакции 5,00 г элемента A с 15,0 г элемента B образуется соединение AB. При реакции 3,00 г элемента A с 18,0 г элемента C образуется соединение AC_2. Атомная масса элемента B равна 60,0. Вычислите атомную массу элементов A и C.

Полное уравнение реакции

9. Ниже приведено полное уравнение химической реакции:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow H_2 + ZnSO_4$$

Дайте качественное описание смысла этого уравнения. Что оно говорит об относительных массовых количествах входящих в него веществ? Что мы имеем в виду, когда говорим, что это уравнение полное?

10. Приведите следующие схемы реакций к виду полных уравнений:

а) $Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$

б) $Na_2SO_3 + HCl \rightarrow NaCl + SO_2 + H_2O$

в) $Mg_3N_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + NH_3$

г) $Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$

Что говорит каждое из этих уравнений о числе молей расходуемых реагентов и образующихся продуктов?

11. Составьте полное уравнение для каждого из следующих процессов: а) реакция натрия с водой с образованием водорода и гидроксида натрия; б) реакция гидроксида кальция с диоксидом углерода с образованием карбоната кальция и воды; в) реакция моноксида углерода с водородом с образованием метана и воды; г) реакция нитрата алюминия с гидроксидом аммония с образованием гидроксида алюминия и нитрата аммония.

12. Составьте полное уравнение для каждого из следующих процессов: а) реакция алюминия с хлористоводородной кислотой с образованием хлорида алюминия и водорода; б) реакция аммиака с кислородом с образованием моноксида азота (NO) и воды; в) реакция цинка с фосфором с образованием фосфида цинка, Zn_3P_2; г) реакция азотной кислоты с гидроксидом цинка с образованием нитрата цинка и воды.

Выход реакции

13. Углерод при полном сгорании в воздухе образует диоксид углерода. Какая масса диоксида углерода получится при сгорании 100 г углерода?

14. «Веселящий газ», закись азота (N_2O), при вдыхании вызывает истерию и потерю сознания. Его получают из нитрата аммония по реакции

$$NH_4NO_3 \rightarrow H_2O + N_2O$$

Приведите это уравнение к полному виду и вычислите массу N_2O, образующегося из 7,50 г нитрата аммония.

15. Бихромат калия, $K_2Cr_2O_7$, реагирует со щавелевой кислотой, $H_2C_2O_4$, и серной кислотой, H_2SO_4, по следующему уравнению:

$$3H_2C_2O_4 + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6CO_2 + 7H_2O$$

а) Является ли полным это уравнение? Если нет, завершите его. б) Если 450 мл 0,200 М раствора бихромата калия реагирует с избыточным количеством щавелевой и серной кислот, сколько молей CO_2 должно получиться при этом? Чему соответствует это количество в граммах?

16. Сульфид натрия реагирует с серной кислотой с образованием сульфата натрия и сероводорода. Допустим, что избыточное количество серной кислоты реагирует с 10,0 г сульфида натрия. Вычислите а) число молей израсходованного сульфида натрия, б) число молей выделившегося сероводорода, в) массу выделившегося сероводорода в граммах.

17. Фосфид кальция, Ca_3P_2, реагирует с водой с образованием газообразного фосфина, PH_3, и гидроксида кальция. Составьте полное уравнение этой реакции. Сколько граммов фосфина можно получить из 1,75 г фосфида кальция?

18. При реакции моноксида ванадия, VO, с оксидом железа, Fe_2O_3, образуются оксиды V_2O_5 и FeO. Полагая, что в этой реакции не участвуют никакие другие реагенты и продукты, составьте ее полное уравнение. Сколько граммов V_2O_5 можно получить при реакции 6,50 г моноксида ванадия с избыточным количеством оксида железа(III)? Сколько граммов V_2O_5 образуется из 2,00 г VO и 5,75 г Fe_2O_3?

19. Сколько молей XeF_6 можно получить из 0,0320 г ксенона и 0,0304 г фтора? Сколько граммов XeF_6 получится при этом? Останется ли какой-нибудь из реагентов в избытке и если останется, то сколько?

20. Сколько молей этанола C_2H_5OH можно получить из 25 г углерода? Если алмаз массой 5 карат полностью превратить в этанол, сколько литров водки получится из него? Один карат равен 0,2053 г, водка представляет собой 40 об.%-ный раствор этанола в воде, плотность этанола 0,790 г·мл$^{-1}$.

Реакции с избыточным количеством одного из реагентов

21. а) 1 моль газообразного пропана C_3H_8 сжигают в 5 молях O_2. Реакция протекает по уравнению

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Останется ли один из реагентов в избытке, после того как другой будет полностью израсходован? Если останется, то какой и в каком количестве? б) В той же реакции принимают участие 1 г пропана и 5 г O_2. Останется ли один из реагентов в избытке после полного израсходования другого? Если останется, то какой и в каком количестве?

22. При нагревании смеси металлического серебра с порошкообразной серой образуется черный твердый продукт, Ag_2S. Смесь, содержащая

1,73 г Ag и 0,540 г S, нагревается до осуществления реакции. Останется ли в избытке один из реагентов после израсходования другого? Сколько граммов и какого элемента останется?

Молярная концентрация

23. Растворимость перхлората калия, $KClO_4$, в воде при 0°C около 7,5 г·л$^{-1}$. Какова молярная концентрация его насыщенного раствора при 0°C?
24. 50,0 мл этилового эфира, $C_4H_{10}O$, имеющего плотность 0,714 г·мл$^{-1}$, растворяют в таком количестве этилового спирта, чтобы получилось 100 мл раствора. Вычислите молярную концентрацию эфира в растворе.

Молярная, моляльная и нормальная концентрации

25. Из 10,66 г H_2SO_4 и 95,94 г H_2O приготовлен раствор серной кислоты. Объем полученного раствора 100,00 мл. Вычислите молярную, моляльную и нормальную концентрации раствора, а также его плотность.
26. Сколько граммов растворяемого вещества требуется для получения следующих растворов: а) 2 л 2,5 М раствора серной кислоты? б) 0,5 л 1,0 н. раствора H_3PO_4 (в предположении, что при диссоциации образуются ионы HPO_4^{2-} и что раствор должен использоваться в реакциях кислотно-осиовной нейтрализации)? в) 1,0 л раствора гидроксида натрия, который необходим для полного титрования 1,0 л 0,5 н. раствора HCl?

Разбавление растворов

27. Сколько миллилитров воды следует добавить к 200 мл 5,00 М раствора HNO_3 для получения 2 М раствора HNO_3?
28. Какой объем 1,53 М раствора серной кислоты следует разбавить водой для получения 25 мл 0,0500 М раствора серной кислоты?
29. Какова молярная концентрация серной кислоты в растворе, полученном смешением 25,0 мл 0,400 М раствора H_2SO_4 и 50,0 мл 0,850 М раствора H_2SO_4?
30. Вычислите объем а) 2,10 М раствора KOH, необходимого для получения 500 мл 0,0100 М раствора KOH, б) 18 М раствора H_2SO_4, необходимого для получения 2,0 л 0,100 М раствора H_2SO_4, в) раствора, приготовленного разбавлением 2,0 мл 6 н. раствора HNO_3 до получения 0,01 н. раствора HNO_3.

Концентрация

31. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора, содержащего 0,0156 г $Ba(OH)_2$ в 245 мл раствора.
32. Карбонат натрия, Na_2CO_3, растворяется в воде с образованием карбонат-ионов, CO_3^{2-}, каждый из которых может присоединить 2 протона, образуя угольную кислоту, H_2CO_3. Сколько эквивалентов основания

дает 1 моль карбоната натрия? Какова нормальность раствора, приготовленного добавлением 1,35 г карбоната натрия к такому количеству воды, чтобы получилось 50,0 мл раствора?

33. Плотность 65%-ной азотной кислоты равна 1,40 г·мл$^{-1}$. Сколько миллилитров такой кислоты требуется для приготовления 500 мл ее 0,50 н. раствора?
34. Сколько воды требуется добавить к 100,0 мл концентрированной хлористоводородной кислоты для приготовления ее 0,1000 н. раствора? Концентрированная хлористоводородная кислота содержит 37,0 вес.% HCl и имеет плотность 1,90 г·мл$^{-1}$.

Реакция нейтрализации

35. Составьте полное уравнение реакции гидроксида магния с H_3PO_4, в результате которой получаются $Mg_3(PO_4)_2$ и вода.

Нейтрализация

36. Вычислите молярную концентрацию ионов каждого типа, оставшихся после реакции, которая произошла при смешении равных объемов 0,050 М раствора $Ba(OH)_2$ и 0,040 М раствора HCl.
37. Какой объем 0,200 М раствора H_2SO_4 потребуется для нейтрализации 20,0 мл 0,120 н. раствора NaOH?
38. Вычислите количество $Mg(OH)_2$ в граммах, необходимое для реакции с 20,0 мл 0,103 н. раствора H_3PO_4 и его полного превращения в раствор ионов PO_4^{3-}.

Титрование

39. Какой объем 0,20 н. раствора HCl необходим для титрования 20 мл 0,35 н. раствора NaOH?
40. Сколько миллилитров 0,100 М раствора HCl понадобится для полного титрования водного раствора, содержащего 0,350 г гидроксида кальция?
41. Для титрования 20,0 мл раствора серной кислоты понадобилось 35,8 мл 0,100 М раствора гидроксида натрия. Какова нормальная и молярная концентрации раствора серной кислоты?
42. Сколько граммов лизергиновой кислоты, $C_{15}H_{15}N_2COOH$, содержится в растворе, для титрования которого до конечной точки потребовалось 8,6 мл 0,10 М раствора NaOH. (Только 1 протон молекулы лизергиновой кислоты может реагировать с NaOH.)

Определение кислоты

43. Студент получил для анализа неизвестную кислоту, которая может оказаться уксусной (CH_3COOH), пировиноградной ($CH_3COCOOH$) или пропионовой (CH_3CH_2COOH) кислотой. Он приготовил раствор этой кислоты, добавив 0,100 г ее в 50,0 мл воды. Затем студент оттитровал раствор до конечной точки 11,3 мл 0,100 М раствора NaOH. Определи-

те неизвестную кислоту. (Только 1 протон молекулы каждой из кислот может реагировать с NaOH.)

Молярная концентрация раствора NH_4Cl

44. Соли аммония реагируют с сильными основаниями с выделением аммиака. Эта реакция является не только качественной пробой на ион NH_4^+, но также может быть использована для определения молярной концентрации раствора NH_4Cl. В одном из таких экспериментов к 20,0 мл раствора NH_4Cl добавили 50,0 мл 0,500 М раствора NaOH. Нагреванием раствора из него удалили аммиак. Оставшийся раствор оттитровали до конечной точки 15,0 мл 0,500 М раствора HCl. Составьте полное уравнение происходящих реакций и вычислите молярную концентрацию исходного раствора NH_4Cl. Какая масса NH_3 выделилась из раствора при его нагревании?

Титрование муравьиной кислоты

45. Муравьиную кислоту, HCOOH, можно получить перегонкой из муравьев. Для полной нейтрализации 4,32 мл водного раствора муравьиной кислоты понадобилось 3,72 мл 0,0173 н. раствора NaOH. Какое количество муравьиной кислоты (в граммах) содержалось в этом растворе? Воспользуйтесь предположением, что при диссоциации муравьиной кислоты от каждой ее молекулы отщепляется только 1 протон.

Титрование щавелевой кислоты

46. Щавелевая кислота, $(COOH)_2$,–не вполне безвредное вещество, содержащееся в листьях щавеля и ревеня. Вычислите объем 0,114 н. раствора NaOH, требуемый для полной нейтрализации 0,273 г щавелевой кислоты, если ее грамм-эквивалент равен 45,0 г. Если это значение грамм-эквивалента верно, что оно указывает относительно числа атомов водорода, которые отщепляются при диссоциации молекулы щавелевой кислоты?

Определение концентрации стандартного раствора основания

47. Молекулярная масса кислого фталата калия, $HOOC—C_6H_4—COOK$, равна 204,2. Если 1,673 г этого вещества растворено в 80 мл воды и при титровании полученного раствора 34,50 мл раствора NaOH фенолфталеиновый индикатор приобретает слегка розовую окраску, чему равна молярная концентрация раствора NaOH?
48. При титровании 0,15 М раствора HCl раствором гидроксида магния неизвестной концентрации для нейтрализации 25,0 мл основания понадобилось 35,0 мл кислоты. Вычислите молярную концентрацию основания.

Грамм-эквивалент кислоты

49. При титровании растворенного в воде образца слабой кислоты массой 0,375 г потребовалось 28,8 мл 0,1250 М раствора гидроксида натрия для того, чтобы фенолфталеиновый индикатор приобрел розоватую окраску. Определите грамм-эквивалент этой кислоты.
50. Химик растворяет 0,300 г неизвестной кислоты в подходящем объеме воды. Он устанавливает, что для нейтрализации этой кислоты требуется 14,60 мл 0,426 н. раствора NaOH. Чему равен грамм-эквивалент кислоты?

Качественный анализ при помощи титрования

51. Образец неизвестной кислоты, которая может представлять собой только $CH_3-C_6H_4-COOH$ либо $C_2H_5-C_6H_4-COOH$, массой 0,162 г требует для полной нейтрализации 12,7 мл 0,0943 М раствора NaOH. Чему равен грамм-эквивалент анализируемой кислоты? Какая это кислота?
52. При проведении лабораторной работы аммиак, содержащийся в 0,250 г соединения $Cu(NH_3)_xSO_4$, полностью нейтрализует 25,37 мл 0,201 н. раствора HCl. Определите: а) каково относительное содержание NH_3 в данном соединении (в весовых процентах) и б) чему равен индекс x в химической формуле соединения?

Работа силы тяжести и потенциальная энергия

53. На поверхности земли на широте 40° ускорение силы тяжести $g = 9{,}806\ м \cdot с^{-2}$. С какой силой давит на пол стоящий на нем человек массой 80 кг? Какая работа должна быть выполнена при перемещении человека с первого этажа на второй, если расстояние между этажами 3,00 м? Если бы вся теплота, выделяющаяся при сгорании метана, могла быть превращена в работу по подъему человека (термодинамически это невозможно), сколько граммов метана потребовалось бы сжечь, чтобы получить энергию, достаточную для подъема человека на второй этаж? [См. уравнение (2.12).]

Работа и энергия

54. При торможении автомобиля его энергия движения (кинетическая энергия) превращается в теплоту, нагревающую тормоза и колеса. Какая энергия требуется, чтобы остановить автомобиль массой 1200 кг, едущий со скоростью 30 $м \cdot с^{-1}$ (108 $км \cdot ч^{-1}$)? Зная, что теплота сгорания гептана, C_7H_{16}, одного из основных компонентов бензина, равна 4800 $кДж \cdot моль^{-1}$, и основываясь на предположении, что теплоту можно полностью превратить в работу (это неверно), определите количество гептана в молях и граммах, которое требуется, чтобы разогнать стоящий на месте автомобиль до скорости 30 $м \cdot с^{-1}$.

Изменение энтальпии и форма уравнения реакции

55. Вычислите изменение энтальпии (или теплоту) следующих реакций при 298 K, пользуясь данными приложения 3:

а) $2HI(г.) \rightarrow H_2(г.) + I_2(тв.)$

б) $HI(г.) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(г.) + \frac{1}{2}I_2(тв.)$

в) $2HI(г.) \rightarrow H_2(г.) + I_2(г.)$

г) $H_2(г.) + I_2(тв.) \rightarrow 2HI(г.)$

д) $2HI(г.) \rightarrow H_2(г.) + 2I(г.)$

е) $2HI(г.) \rightarrow 2H(г.) + 2I(г.)$

ж) $3HI(г.) \rightarrow H_2(г.) + I_2(тв.) + HI(г.)$

Чему равна теплота сублимации I_2, т.е. теплота его перехода из твердого состояния в газообразное?

Эндотермические и экзотермические реакции

56. Экзотермическим или эндотермическим процессом является превращение минерала рутила, TiO_2, в Ti_3O_5 при атмосферном давлении? Чему равна теплота этой реакции при 298 K? Составьте ее полное уравнение.

Теплота образования

57. Сера может существовать в двух кристаллических формах – орторомбической и моноклинной. Пользуясь данными приложения 3, вычислите теплоту перехода серы из орторомбической в моноклинную форму. Чему равна теплота образования SO_2 (г.) из O_2(г.) и моноклинной серы при 298 K?

58. Пользуясь уравнениями следующих реакций:

$2P(тв.) + 3Cl_2(г.) \rightarrow 2PCl_3(ж.)$ $\quad \Delta H^\circ = -635{,}1$ кДж

$PCl_3(ж.) + Cl_2(г.) \rightarrow PCl_5(тв.)$ $\quad \Delta H^\circ = -137{,}3$ кДж

вычислите теплоту образования твердого PCl_5 при 25°C. Чему равна теплота испарения PCl_3(ж.) при этой температуре?

Теплота реакции

59. Чему равна теплота реакции получения карбоната натрия из Na_2O и газообразного диоксида углерода при 298 K?

60. Трихлорид азота, NCl_3, представляет собой неустойчивое маслянистое вещество желтого цвета, которое при 95°C взрывает с образованием N_2, Cl_2 и выделением 230 кДж·моль$^{-1}$ тепла. Составьте полное уравнение происходящей реакции, включив в него тепловой эффект ΔH. Вычислите количество тепла, выделяющееся при разложении 10,0 г NCl_3 при 95°C.

61. Вычислите теплоту указанной ниже реакции при 298 K, учитывая, что ΔH° для PbO_2(тв.) равно $-276{,}6$ кДж.

$$4Al(тв.) + 3PbO_2(тв.) \rightarrow 3Pb(тв.) + 2Al_2O_3(тв.)$$

Каков смысл знака величины, которую вы получили в ответе?

62. Одним из веществ, загрязняющих атмосферу при работе автомобильного двигателя, является диоксид азота, NO_2. Он образуется вследствие того, что при высокой температуре в двигателе внутреннего сгорания происходит соединение атмосферных газов N_2 и O_2 с образованием моноксида азота, NO, который далее реагирует с избыточным O_2, превращаясь в NO_2. Это загрязняющее вещество в конце концов превращается в HNO_3. Протекание последнего процесса при 298 K предложено описывать уравнением:

$$O_3(г.) + 2NO_2(г.) + H_2O(г.) \rightarrow 2HNO_3(водн.) + O_2(г.)$$

Вычислите изменение энтальпии этой реакции. Необходимые данные можно найти в приложении 3.

Теплота сгорания

63. Теплота сгорания CH_3OH(ж.) с образованием газообразного диоксида углерода и жидкой воды при 298 K равна 715 кДж·моль$^{-1}$, а теплота сгорания муравьиной кислоты, HCOOH(ж.), составляет 261 кДж·моль$^{-1}$. Вычислите при 298 K теплоту реакции

$$CH_3OH(ж.) + O_2(г.) \rightarrow HCOOH(ж.) + H_2O(ж.)$$

64. Калориметрическая бомба, содержащая 5,40 г металлического алюминия и 15,97 г Fe_2O_3, помещена в ледяной калориметр, где первоначально находятся 8,000 кг льда и 8,000 кг жидкой воды. Реакцию

$$2Al(тв.) + Fe_2O_3(тв.) \rightarrow Al_2O_3(тв.) + 2Fe(тв.)$$

инициируют поджиганием проволочки при помощи дистанционного управления. Установлено, что после окончания реакции калориметр содержит 7,746 кг льда и 8,254 кг воды. Теплота плавления льда равна 335 Дж·г$^{-1}$. Каково изменение энтальпии при 0°C?

1. *Benson S. W.*, Chemical Calculations, 3rd ed. Wiley, New York, 1971.
2. *Kieffer W. F.*, The Mole Concept in Chemistry, Reinhold, New York, 1962.
3. *Nash L. K.*, Stoichiometry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1966.
4. *Sienko M. J.*, Chemistry Problems, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1972. Задачник по химии, из которого по данной теме особенно рекомендуются гл. 2–5.
5. *Van der Werf C. A.*, Acids, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond, Reinhold, New York, 1961.
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland. Ежегодно переиздающийся физико-химический справочник. Вместо него можно рекомендовать «Справочник химика» под ред. Б. П. Никольского.–Л.: Химия, 1971.

ГЛАВА

3

Газы: кинетико-молекулярная теория

Научное исследование заключается в том, что вы видите то же самое, что могли видеть и другие, но думаете по этому поводу то, до чего еще никто, кроме вас, не додумался.

А. Сент-Дьёрдьи, лауреат Нобелевской премии (р. 1893)

Важнейшие понятия

3-1. Закон Авогадро, $n = kV$.

3-2. Давление газа, единицы давления.

3-3. Закон Бойля–Мариотта, связывающий давление и объем газа: $P = a/V$.

3-4. Первый закон Гей-Люссака, связывающий объем газа с его температурой: $V = bT$. Абсолютный нуль и абсолютная шкала температур Кельвина.

3-5. Объединенный газовый закон (уравнение состояния идеального газа): $PV = RT$. Нормальные температура и давление. Идеальные и реальные газы.

3-6. Молекулярно-кинетическая теория газов. Движение и энергия молекул газа и его температура.

3-7. Предсказания молекулярно-кинетической теории. Размеры молекул и их скорость. Закон парциальных давлений Дальтона. Закон эффузии Грэхема.

3-8. Реальные газы и отклонения их свойств от свойств идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Слово «газ» происходит от хорошо известного греческого слова *хаос*. Химики гораздо позже подошли к изучению газов, чем других веществ. Твердые и жидкие вещества было значительно легче опознавать и отличать друг от друга, а представление о различных «воздухах» зарождалось очень медленно. Диоксид углерода был получен из известняка только в 1756 г. Водород открыли в 1766 г., азот – в 1772 г., а кислород – в 1781 г. Несмотря на столь позднее открытие газов, они явились первыми веществами, физические свойства которых удалось объяснить при помощи простых законов. Оказалось, что когда вещества, находящиеся в этом трудноуловимом состоянии, подвергаются изменениям температуры и давления, они ведут себя по гораздо более простым законам, чем твердые и жидкие вещества. Более того, одним из важнейших испытаний атомистической теории оказалась ее способность объяснить поведение газов. Эта история излагается в настоящей главе.

Заключив в замкнутый сосуд образец какого-либо газа, мы можем измерить его массу, объем, давление на стенки сосуда, вязкость, температуру, теплопроводность и скорость распространения в нем звука. Легко также измерить скорость эффузии (истечения) газа через отверстие в сосуде и скорость, с которой один газ диффундирует в другой. В данной главе будет показано, что все эти свойства не являются независимыми друг от друга, а связаны при помощи довольно простой теории, основанной на предположении, что газы состоят из непрерывно движущихся и сталкивающихся частиц.

3-1. ГИПОТЕЗА АВОГАДРО

В развитии атомистической теории чрезвычайно важную роль сыграла гипотеза, выдвинутая в 1811 г. Амедео Авогадро (1776–1856). Авогадро предположил, что в равных объемах всех газов, при одинаковых температуре и давлении, содержится равное число молекул. Это означает, что плотность газа – его масса, приходящаяся на единицу объема и измеряемая в граммах на миллилитр ($г \cdot мл^{-1}$), должна быть пропорциональна молекулярной массе данного газа. Если бы на гипотезу Авогадро обратили внимание своевременно, а не спустя 50 лет, процесс установления надежной системы атомных масс элементов занял бы гораздо меньше времени. (Вся эта история изложена в гл. 6.) В знак запоздалого признания незаслуженно обойденного вниманием ученого число молекул в моле вещества впоследствии получило название **числа Авогадро.**

Если принять гипотезу Авогадро, то число молекул газа, а следовательно, и число n его молей должно быть пропорционально объему V газа

$$\text{Число молей газа } n = kV \quad (\text{при постоянных } P \text{ и } T) \qquad (3\text{-}1)$$

В этом уравнении k – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры T и давления P. Ниже будут обсуждены и другие закономерности, связывающие между собой давление газа P, его объем V, температуру T и число молей n в данном образце газа.

3-2. ДАВЛЕНИЕ ГАЗА

Если стеклянную трубку, закрытую с одного конца, наполнить ртутью (Hg), а затем перевернуть открытым концом в сосуд с ртутью, как показано на рис. 3-1,*а*, уровень ртути в трубке будет опускаться до тех пор, пока высота ртутного столбика над поверхностью ртути в сосуде не достигнет приблизительно 760 миллиметров (мм). Давление, оказываемое на поверхность ртути в сосуде весом ртутного столбика в трубке, в точности уравновешивается давлением окружающей атмосферы. Вследствие равенства этих давлений, действующих в противоположных направлениях, ртуть больше не выливается из трубки. Подобное устройство (называемое *ртутным барометром*) было впервые использовано итальянским математиком и физиком Эвангелиста Торричелли (1608 1647) для измерения атмосферного давления. Торричелли показал, что высота столбика ртути в барометрической трубке не зависит от формы и размеров трубки, а следовательно, определяется не весом ртутного столбика, а давлением у его основания. Атмосферное давление на уровне моря поддерживает столбик ртути высотой 760 мм (в среднем). Поскольку в старину для измерения давления пользовались ртутными барометрами, в качестве единицы измерения давления применялся «миллиметр ртутного столба». Давление опре-

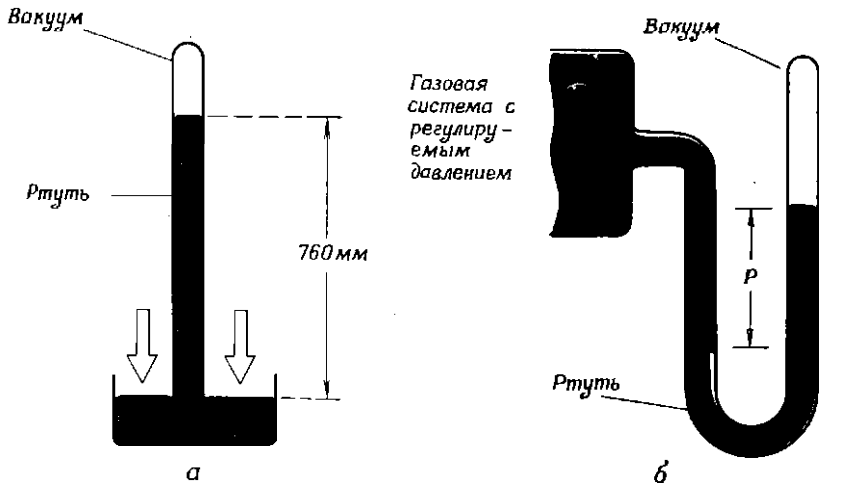


Рис. 3-1. Измерение давления газа.
а – барометр Торричелли. Когда наполненную ртутью трубку переворачивают в открытый сосуд со ртутью, уровень ртути в трубке понижается, и над ним в верхней части трубки остается вакуум (в этом пространстве присутствуют лишь следы паров ртути). Высота столбика ртути определяется атмосферным давлением на ртуть в открытом сосуде;
б – система с регулируемым давлением газа. Давление P (в миллиметрах ртутного столба) определяется по разности уровней ртути в двух сообщающихся коленах манометра. Уровни ртути в них совпадают, если из системы полностью выкачан газ.

деляется как сила, действующая на единицу площади ($P = F/A$), и поэтому в системе СИ единицей давления является паскаль (Па), определяемый как сила в 1 ньютон, действующая на площадь в 1 квадратный метр ($Н \cdot м^{-2}$). (Напомним, что, согласно сказанному в гл. 2, ньютон представляет собой силу, которая придает телу массой 1 кг ускорение $1 м \cdot с^{-2}$; $1 Н = 1 кг \cdot м \cdot с^{-2}$.)

Пример 1

Плотность жидкой ртути равна $13{,}596 г \cdot см^{-3}$. Как выразится давление, равное 1 мм ртутного столба (1 мм Hg) в паскалях?

Решение

Представим себе разлитый на столе слой ртути площадью $1 м^2$ и толщиной 1 мм. Переведем сначала все размеры этого слоя в сантиметры; тогда его объем выразится как

$$0{,}100 см \cdot 100 см \cdot 100 см = 1000 см^3$$

после чего нетрудно установить, что масса слоя равна

$$1000 см^{-3} \cdot 13{,}596 г \cdot см^{-3} = 13\,596 г = 13{,}596 кг$$

Вес этого слоя можно найти как произведение его массы на ускорение силы тяжести, которое на уровне моря равно $g = 9{,}806 м \cdot с^{-2}$; таким образом, сила, с которой рассматриваемый слой ртути давит на стол, равна

$$F = mg$$

$$F = 13{,}596 кг \cdot 9{,}806 м \cdot с^{-2} = 133{,}32 кг \cdot м \cdot с^{-2} = 133{,}32 Н$$

Поскольку площадь слоя ртути равна $1 м^2$, оказываемое им на стол давление определяется как

$$P = \frac{F}{A}$$

$$P = \frac{133{,}32 Н}{1 м^2} = 133{,}32 Н \cdot м^{-2} = 133{,}32 паскаля (Па)$$

Пример 2

Стандартное давление на уровне моря считается равным точно 760 мм Hg. Выразите это давление в паскалях.

Решение

Из примера 1 мы уже знаем, что давление 1 мм Hg эквивалентно 133,32 Па. Следовательно,

$$760 мм Hg \cdot 133{,}32 Па (мм Hg)^{-1} = 101\,323 Па$$

Паскаль – слишком маленькая единица для измерения давлений газов, подобно тому как кубический метр – слишком неудобная единица для измерения объемов жидкостей в лабораторных условиях. Поэтому мы будем придерживаться в этой книге давно установившейся традиции измерения давлений газов в стандартных атмосферах. Стандартная атмосфера определяется следующим образом:

$$1 \text{ атмосфера (атм)} = 101\,325 \text{ Па} = 760 \text{ мм Hg}$$

Таким образом, в системе СИ атмосфера представляет собой не основную единицу измерения давления, а лишь вспомогательную, производную единицу, подобно тому как литр является вспомогательной единицей измерения объема жидкости, а заряд электрона – вспомогательной единицей измерения ионных зарядов.

Пример 3

На плато Колорадо в США, высота которого над уровнем моря составляет около 2500 м, атмосферное давление равно приблизительно трем четвертям давления на уровне моря. Выразите это давление в стандартных атмосферах, паскалях и миллиметрах ртутного столба.

Решение

Давление равно 0,750 атм, 76 000 Па или 570 мм Hg.

Роберт Бойль (1627–1691), которому мы обязаны первым практически правильным определением химического элемента (см. гл. 6), интересовался также явлениями, происходящими в сосудах с разреженным воздухом. Изобретая вакуумные насосы для выкачивания воздуха из закрытых сосудов, он обратил внимание на свойство, знакомое каждому, кому случалось накачивать камеру футбольного мяча или осторожно сжимать воздушный шарик: чем сильнее сжимают воздух в закрытом сосуде, тем сильнее он сопротивляется сжатию. Бойль называл это свойство «пружинистостью» воздуха и измерял его при помощи простого устройства, показанного на рис. 3.2,*а* и *б*.

Бойль запирал ртутью немного воздуха в закрытом конце изогнутой трубки, изображенной на рис. 3-2,*а*, а затем сжимал этот воздух, понемногу добавляя ртуть в открытый конец трубки (рис. 3-2,*б*). Давление, испытываемое воздухом в закрытой части трубки, равно сумме атмосферного давления и давления столбика ртути высотой h (h – высота, на которую уровень ртути в открытом конце трубки превышает уровень ртути в закрытом конце). Полученные Бойлем данные измерения давления и объема приведены в табл. 3-1. Хотя Бойль не предпринимал специальных мер для поддержания постоянной температуры газа, по-видимому, в его опытах она менялась лишь незначительно. Тем не менее Бойль заметил, что тепло от пламени свечи вызывало значительные изменения свойств воздуха.

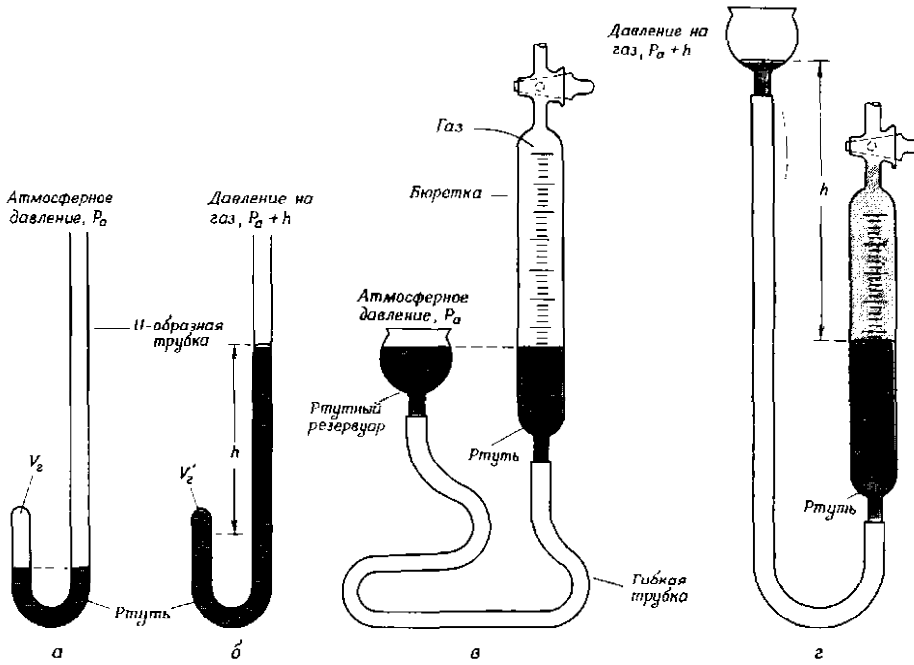


Рис. 3-2. Зависимость объема образца газа от давления.

а прибор с изогнутой трубкой, использовавшийся Бойлем для измерения давления и объема. Когда уровни ртути в открытом и закрытом коленах трубки одинаковы, давление на газ в закрытом колене равно атмосферному;

б – повышение давления газа в закрытом колене при добавлении ртути в открытое колено трубки;

в – газовая бюретка. Прибор, в котором используется тот же принцип, что и в изогнутой трубке с закрытым концом. Газ в бюретке находится под атмосферным давлением;

г – повышение давления газа в бюретке в результате подъема ртутного резервуара.

В случаях *а* и *б* внутреннее сечение изогнутой трубки предполагается постоянным, поэтому высота образца газа является мерой его объема. В случаях *в* и *г* объем газа измеряется по делениям бюретки.

Анализ данных о давлении и объеме воздуха при его сжатии

После того как исследователь получает данные, подобные приведенным в табл. 3-1, он пытается найти математическое уравнение, связывающее между собой две зависящие друг от друга величины, которые он измерял. Один из способов получения такого уравнения заключается в графическом построении зависимости различных степеней одной величины от другой в надежде получить прямолинейный график. Общее урав-

Таблица 3-1

Экспериментальные данные Бойля о взаимосвязи давления и объема для атмосферного воздуха[а]

Объем[б]	Давление,[в] дюймы Hg	$P \cdot V$
A48	$29\frac{2}{16}$	1400
46	$30\frac{9}{16}$	1406
44	$31\frac{15}{16}$	1408
42	$33\frac{8}{16}$	1410
40	$35\frac{5}{16}$	1412
38	37	1408
36	$39\frac{5}{16}$	1416
34	$41\frac{10}{16}$	1420
32	$44\frac{3}{16}$	1416
30	$47\frac{1}{16}$	1414
28	$50\frac{5}{16}$	1410
26	$54\frac{5}{16}$	1412
24	$58\frac{13}{16}$	1414
23	$61\frac{5}{16}$	1411
22	$64\frac{1}{16}$	1411
21	$67\frac{1}{16}$	1410
20	$70\frac{11}{16}$	1415
19	$74\frac{2}{16}$	1410
18	$77\frac{14}{16}$	1403

Продолжение табл. 3-1

Объем[б]	Давление,[в] дюймы Hg	$P \cdot V$
17	$82\frac{12}{16}$	1410
16	$87\frac{14}{16}$	1407
15	$93\frac{1}{16}$	1398
14	$100\frac{7}{16}$	1408
13	$107\frac{13}{16}$	1395
B12	$111\frac{9}{16}$	1342

[а] Из книги: *Conant J. B.*, Harvard Case Histories in Experimental Science, Vol. 1., Harvard University Press, Cambridge, 1957, p. 53.

[б] Отметки высоты на стеклянной трубке с постоянным внутренним диаметром; точки A и B соответствуют указанным на рис. 3-3.

[в] Сумма давления столбика ртути высотой h (см. рис. 3-2,*б*) и атмосферного давления ($29\frac{1}{8}$ дюйма Hg).

нение прямой линии имеет вид

$$y = ax + b \tag{3-2}$$

где x и y – связанные между собой переменные, а a и b – постоянные числа. Если b равно нулю, прямая линия проходит через начало координат.

На рис. 3-3 показаны различные способы графического представления данных для давления P и объема V, приведенных в табл. 3-1. Графики зависимости P от $1/V$ и зависимости V от $1/P$ представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат. График зависимости логарифма P от логарифма V также является прямой линией с отрицательным наклоном, тангенс угла которого равен -1. Все эти три графика приводят к эквивалентным уравнениям:

$$P = \frac{a}{V} \tag{3-3а}$$

$$V = \frac{a}{P} \tag{3-3б}$$

и

$$\lg V = \lg a - \lg P \tag{3-3в}$$

Каждое из этих уравнений представляет собой один из вариантов закона Бойля–Мариотта*, который обычно формулируется так: *для заданного числа молей газа его давление пропорционально объему, при условии что температура газа остается постоянной.*

Когда взаимосвязь между двумя измеряемыми величинами проста до такой степени, как в данном случае, ее можно установить и численным способом. Если каждое значение давления P умножить на соответствующее значение объема V, нетрудно убедиться, что все произведения для заданного образца газа при постоянной температуре оказываются приблизительно одинаковыми (см. табл. 3-1). Таким образом, можно записать, что

$$PV = a \approx 1410 \qquad (3\text{-}3г)$$

Уравнение (3-3г) описывает гиперболическую зависимость между величинами P и V (см. рис. 3-3,*а*). Для проверки того, что построенный по экспериментальным данным график зависимости P от V действительно соответствует гиперболе, построим еще дополнительный график зависимости произведения PV от P и убедимся, что он представляет собой горизонтальную прямую линию (см. рис. 3-3,*д*).

Бойль установил, что для заданного количества любого газа при постоянной температуре взаимосвязь между давлением P и объемом V вполне удовлетворительно описывается соотношением

$$PV = \text{const} \quad (\text{при постоянных } T \text{ и } n) \qquad (3\text{-}4)$$

Для сопоставления объемов и давлений одного и того же образца газа при различных условиях (но постоянной температуре) удобно представить закон Бойля в следующей форме:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad (3\text{-}5)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум различным условиям.

Пример 4

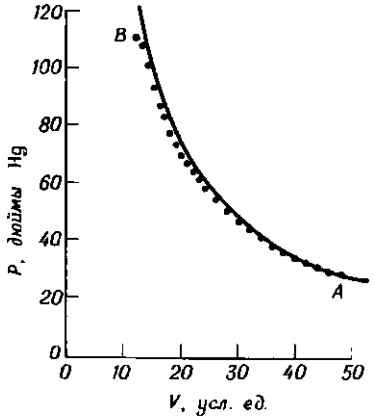
Доставляемые на плато Колорадо пластмассовые мешочки с пищевыми продуктами (см. пример 3) часто лопаются, потому что воздух, находящийся в них, при подъеме от уровня моря на высоту 2500 м, в условиях пониженного атмосферного давления, расширяется. Если предположить, что внутри мешочка при атмосферном давлении, соответствующем уровню моря, заключено 100 $см^3$ воздуха, какой объем должен занимать этот воздух при той же температуре на плато Колорадо? (Допустим, что для доставки продуктов используются сморщенные мешочки, не ограничивающие расширение воздуха; недостающие данные следует взять из примера 3.)

Решение

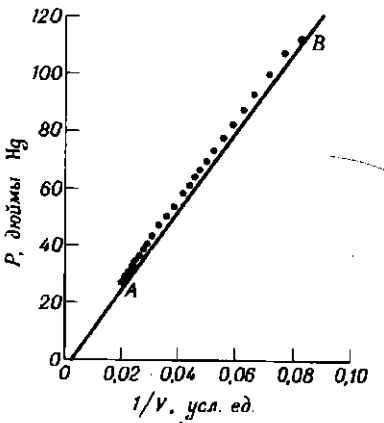
Воспользуемся законом Бойля в форме уравнения (3-5), где индекс 1 будем относить к условиям на уровне моря, а индекс 2 – к условиям на высоте 2500 м над

---

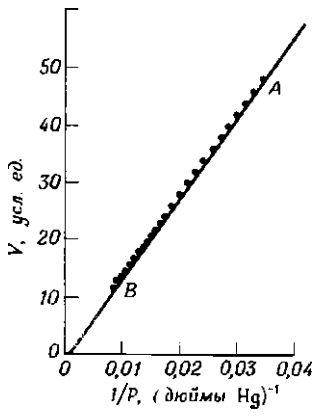
* Р. Бойль установил его в 1660 г., а Э. Мариотт – в 1677 г. – *Прим. перев.*


P, дюймы Hg
V, усл. ед.
B
A

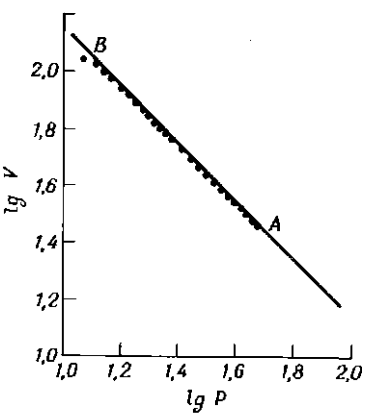
а


P, дюймы Hg
1/V, усл. ед.
B
A

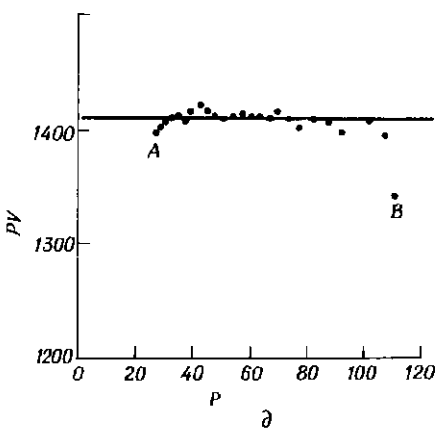
б


V, усл. ед.
1/P, (дюймы Hg)⁻¹
A
B

в


lg V
lg P
B
A

г


PV
P
A
B

д

уровнем моря. Тогда $P_1 = 1{,}000$ атм, $V_1 = 100$ см^3, $P_2 = 0{,}750$ атм, а V_2 следует вычислить. Итак,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$1{,}000 \text{ атм} \cdot 100 \text{ см}^3 = 0{,}750 \text{ атм} \cdot V_2$$

откуда

$$V_2 = 133 \text{ см}^3$$

3-4. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА, СВЯЗЫВАЮЩИЙ ОБЪЕМ ГАЗА С ЕГО ТЕМПЕРАТУРОЙ

Известно, что воздух при нагревании расширяется, следовательно, при этом должна уменьшаться его плотность. По этой причине воздушные шары, наполненные теплым воздухом, поднимаются вверх. Спустя почти сто лет после того, как Бойль вывел свой закон, французские ученые Жозеф Луи Гей-Люссак (1778–1850) и Жак Шарль (1746–1823) провели исследование влияния изменения температуры на объем образца газа. Подобные измерения нетрудно выполнить при помощи устройства, схематически изображенного на рис. 3-4. При этом получаются данные, аналогичные показаниям на рис. 3-5, из которого видно, что график зависимости объема V газа от его температуры T при постоянном давлении представляет собой прямую линию. Прямолинейная экстраполяция этой линии в область низких температур показывает, что график пересекает температурную ось в точке, соответствующей -273°С. Закон Гей-Люссака* можно записать в виде математического соотношения

$$V = c(t + 273)$$

где V – объем образца газа, t – его температура по шкале Цельсия, а c – коэффициент пропорциональности.

* Установлен в 1802 г. Имя Шарля носит обычно другой закон, описывающий взаимосвязь давления газа с его температурой при постоянном объеме: $P = c(t + 273)$. – *Прим. перев.*

Рис. 3-3. Графическое представление в различных координатах экспериментальных данных Бойля, приведенных в табл. 3-1.
а – зависимость P от V, представляющая собой гиперболическую кривую; *б* – зависимость P от $1/V$; *в* – зависимость V от $1/P$; *г* – зависимость $\lg V$ от $\lg P$; *д* – зависимость PV от P.
Точки А и В на всех графиках указывают предельные условия эксперимента. Если данные представлены в виде графической зависимости P от $1/V$ (или V от $1/P$), построенная кривая подчиняется линейному уравнению $y = ax + b$, где ордината y соответствует P, а абсцисса x – величине $1/V$. Коэффициент пропорциональности определяется тангенсом угла наклона прямолинейного графика к оси абсцисс на рисунке *б* либо высотой горизонтальной прямой над осью абсцисс на рисунке *д*. Обратите внимание, насколько чувствителен график, изображенный на рисунке *д* с его растянутой вертикальной шкалой, к ошибкам в экспериментальных данных (и, возможно, к несколько неожиданным закономерностям).

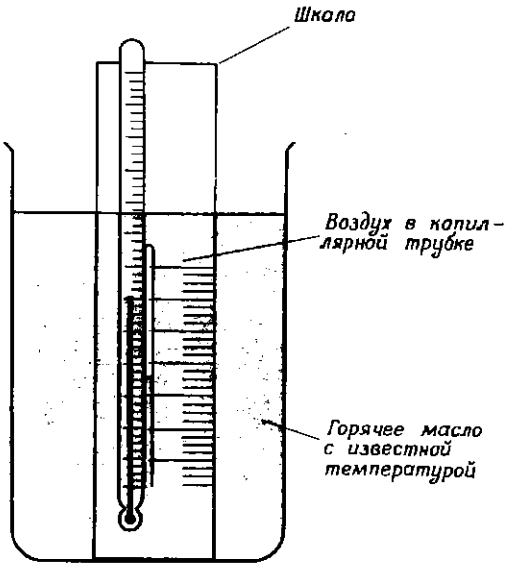


Рис. 3-4. Экспериментальное установление соотношения между объемом и температурой газа. Прибор состоит из запаянной с одного конца маленькой капиллярной трубки и термометра, прикрепленных к линейке с делениями и погруженных в горячую масляную баню. По мере охлаждения системы масло в трубке поднимается; при этом через некоторые промежутки времени измеряют длину столбика воздуха в капилляре и температуру. Для трубки с постоянным внутренним диаметром длина столбика воздуха является мерой его объема. Если следить за тем, чтобы нижний уровень воздуха в капиллярной трубке все время находился на постоянной глубине относительно поверхности масляной бани, давление в капилляре будет оставаться постоянным.

Впоследствии У. Томсон* (1824–1907) выдвинул предположение, что температура $-273^{\circ}C$ представляет собой абсолютный минимум температур, ниже которого невозможно опуститься. В настоящее время ученые пользуются абсолютной шкалой температур Кельвина, в которой $0\ K = -273.15^{\circ}C$, а $0^{\circ}C = 273{,}15\ K$**. В этой шкале закон Гей-Люссака принимает вид

$$V = cT \text{ (при постоянных } P \text{ и } n) \qquad (3\text{-}6)$$

где T температура в абсолютной шкале Кельвина (т.е. $T = t + 273{,}15$);

* С 1892 г. лорд Кельвин.

** Кельвин (а не «градус Кельвина»!) имеет такую же величину, что и градус Цельсия ($^{\circ}C$), и является основной единицей измерения температуры в системе СИ.–*Прим. перев.*

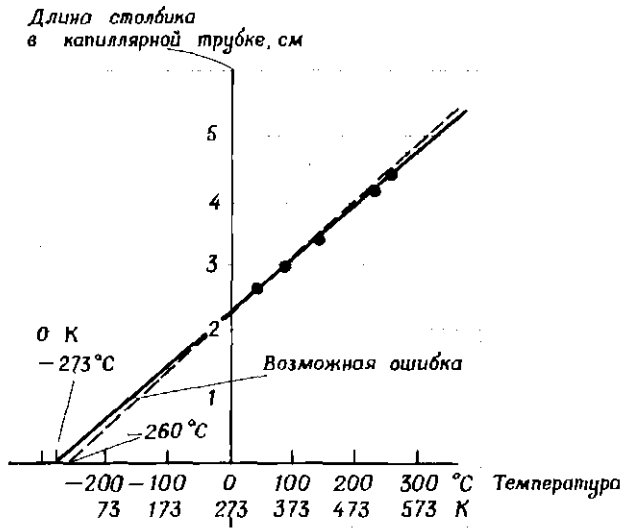


Рис. 3-5. График экспериментальных данных, полученных в опыте, который изображен на рис. 3-4. Из этого графика видно, что объем газа пропорционален его абсолютной температуре. Точно такой же график, построенный в температурной шкале Цельсия, в свое время был использован для установления абсолютной шкалы температур. Обратите внимание, что даже небольшая ошибка в наклоне линии, проведенной через экспериментально установленные точки графика, способна привести к большой ошибке в найденном значении абсолютного нуля температур. Поэтому следует по возможности избегать столь далеких экстраполяций.

n число молей газа в данном образце. Уравнение (3-6) означает, что *при постоянном давлении объем заданного числа молей газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.*

Легкие газы типа водорода и гелия настолько точно подчиняются закону Гей-Люссака, что для прецизионных измерений температуры вместо ртутных термометров используют термометры, наполненные одним из этих газов (рис. 3-6). Ртутный термометр, откалиброванный таким образом, что он показывает 0°С в смеси воды со льдом и 100°С в кипящей воде, в промежуточных точках шкалы имеет точность, не превышающую 0,1 градуса (град), а водородный термометр позволяет производить измерения температуры в этом диапазоне с намного большей точностью.

Для сопоставления объемов и температур одного и того же образца газа при различных температуре и объеме (но при постоянном давлении) закон Гей-Люссака удобно представить в следующей форме:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ или } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (3\text{-}7)$$

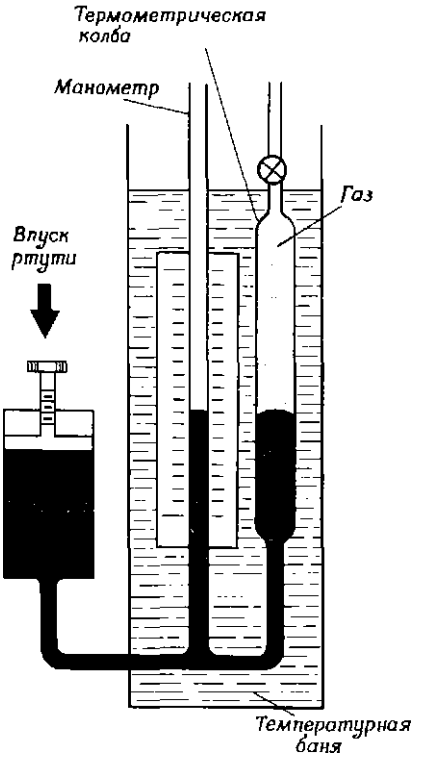


Рис. 3-6. Простой газовый термометр. Объем газа является мерой его абсолютной температуры. Шкалу термометра можно откалибровать по температуре замерзания воды (0°С) и ее температуре кипения (100°С). Для поддержания постоянного атмосферного давления в приборе в него добавляют или удаляют ртуть.

Такой способ записи закона Гей-Люссака показывает, что если давление и число молей газа остаются постоянными, то отношение его объемов при двух различных температурах должно быть равно отношению соответствующих абсолютных температур.

Пример 5

Если пластмассовый мешочек, описанный в примере 4, положить на подоконник, где его нагревает солнце, температура мешочка повышается от 20 до 30°С. Исходный объем мешочка равнялся 100,0 см^3, какой объем он приобретает в результате нагревания?

Решение

$V_1 = 100{,}0$ см^3, $T_1 = 20$°С, т.е. 293,15 К, а $T_2 = 30$°С,

т.е. 303,15 К. Для вычисления V_2 воспользуемся соотношением (3-7)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Подставляя в него исходные данные, найдем

$$\frac{100{,}0\ \text{см}^3}{293{,}15\ \text{К}} = \frac{V_2}{303{,}15\ \text{К}}$$

откуда

$$V_2 = \frac{303{,}15\ \text{К}}{293{,}15\ \text{К}} \cdot 100{,}0\ \text{см}^3 = 103{,}4\ \text{см}^3$$

Подчеркнем, что при использовании соотношения (3-7) следует подставлять в него абсолютные значения температуры в шкале Кельвина, а не в шкале Цельсия.

3-5. ОБЪЕДИНЕННЫЙ ГАЗОВЫЙ ЗАКОН (УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА)

Все три рассмотренных выше газовых закона могут быть записаны в виде соотношений пропорциональности объема некоторой другой величине:

Закон Авогадро: $V \sim n$ (при постоянных P и T)

Закон Бойля Мариотта: $V \sim \frac{1}{P}$ (при постоянных T и n)

Закон Гей-Люссака: $V \sim T$ (при постоянных P и n)

(символ $\sim$ означает пропорциональность одной величины другой). Следовательно, объем газа должен быть пропорционален произведению всех трех величин, от которых он зависит, т.е.

$$V \sim \frac{nT}{P} = R\frac{nT}{P}$$

или

$$PV = nRT \tag{3-8}$$

где R – коэффициент пропорциональности, называемый **универсальной газовой постоянной.** Уравнение (3-8) называется **объединенным газовым законом (уравнением состояния идеального газа).** Все рассмотренные выше газовые законы являются его частными случаями; более того, из объединенного закона можно вывести не только те закономерности, на основе которых он был только что получен. Например, из него можно вывести также закон Шарля, согласно которому при постоянном объеме заданного образца газа его давление пропорционально абсолютной температуре. (В действительности уравнение (3-8) представляет собой определение идеального газа; различия между реальными газами и гипотетическим идеальным газом обсуждаются в разд. 3-8.)

Объединенный газовый закон часто используется для установления взаимосвязи между двумя различными состояниями одного и того же образца газа в виде отношений исходных и конечных параметров состоя-

ния (P, V и T). Допустим, что определенный образец газа при постоянной температуре сжимается от объема V_1 до объема V_2, при этом его первоначальное давление P_1 достигает значения P_2. Тогда, пользуясь объединенным газовым законом (3-8), можно записать $P_1 = nRT/V_1$, $P_2 = nRT/V_2$, откуда получается следующее соотношение между давлениями и объемами:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} \quad \text{(при постоянных } T \text{ и } n\text{)} \tag{3-9}$$

Полученное соотношение представляет собой не что иное, как закон Бойля–Мариотта. Подобным же образом можно вывести из объединенного газового закона (3-8) закон Гей-Люссака, согласно которому при постоянных давлении и числе молей заданного образца газа отношение его начального объема к конечному совпадает с отношением соответствующих температур:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{(при постоянных } P \text{ и } n\text{)} \tag{3-7}$$

Далее, нетрудно видеть, что увеличение числа молей газа при постоянных температуре и давлении должно приводить к пропорциональному увеличению объема газа (закон Авогадро)

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{(при постоянных } P \text{ и } T\text{)} \tag{3-10}$$

Наконец, увеличение числа молей газа в сосуде фиксированного объема при постоянной температуре должно приводить к пропорциональному увеличению давления

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{(при постоянных } T \text{ и } V\text{)} \tag{3-11}$$

Все эти соотношения, а также закон Шарля о пропорциональной зависимости давления газа от температуры при постоянном давлении нетрудно вывести из объединенного газового закона.

Пример 6

Старинный водолазный колокол представляет собой просто цилиндр, закрытый сверху и открытый снизу, наподобие перевернутого стакана; внутри колокола имеются скамейки, на которых сидят водолазы. Вода не может проникнуть в колокол только из-за того, что этому препятствует давление находящегося в нем воздуха. Водолаз, сидящий в колоколе с объемом воздуха 8000 л, хочет опустить в нем уровень воды, чтобы не промокли ноги; для этого он собирается довести объем воздуха в колоколе до 10000 л. Если он впустит в колокол 650 молей смеси кислорода O_2 и азота N_2, сколько еще молей этой смеси потребуется, чтобы довести объем сухой части колокола до желаемого?

Решение

Этот пример представляет собой задачу на изменение объема газа с изменением числа его молей при постоянных давлении и температуре. Следовательно, нужно воспользоваться для ее решения уравнением (3-10), положив $V_1 = 8000$ л, $V_2 = 10000$ л, а $n_1 = 650$ молей, после чего можно будет вычислить n_2. Подстановка указанных данных в уравнение (3-10) дает

$$\frac{10000 \text{ л}}{8000 \text{ л}} = \frac{n_2}{650 \text{ молей}}$$

откуда

$$n_2 = \frac{10000 \text{ л}}{8000 \text{ л}} \cdot 650 \text{ молей} = 813 \text{ молей}$$

Следовательно, необходимо добавить еще $813 - 650 = 163$ моля воздуха.

Отметим, что для решения примера 6 не имело значения, является ли газ чистым или представляет собой смесь газов N_2 и O_2. В пределах применимости объединенного газового закона давление, объем и температура всех газов связаны друг с другом и с числом молей газа совершенно одинаковым образом. Объединенный газовый закон в его полной форме также может быть представлен в виде соотношения

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \tag{3-12}$$

которое удобно для одновременного сравнения давления, температуры и объема одного и того же образца газа в двух различных состояниях.

Пример 7

Когда метеорологический зонд наполняют газообразным водородом при давлении 1,000 атм и 25°С, он имеет диаметр 3,00 м и объем 14 100 л. На большой высоте атмосферное давление становится вдвое меньше, чем на уровне моря, а температура опускается до -40°С. Какой объем имеет при этих условиях зонд? Чему равен его диаметр?

Решение

По условию задачи $P_1 = 1{,}000$ атм, $V_1 = 14\,100$ л, $T_1 = 25°\text{C} = 289{,}15$ К, $P_2 = 0{,}500$ атм, $T_2 = -40°\text{C} = 233{,}15$ К. Из уравнения (3-12) находим

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot V_1 = \frac{233{,}15 \text{ К}}{298{,}15 \text{ К}} \cdot \frac{1{,}000 \text{ атм}}{0{,}500 \text{ атм}} \cdot 14\,100 \text{ л} = 22\,100 \text{ л}$$

Полагая, что зонд имеет сферическую форму, можно найти его диаметр, воспользовавшись формулой $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4\pi r^3/3$, которая дает новое значение диаметра 3,48 м.

Отметим, что в примере 7 в результате изменения одной лишь температуры произошло бы уменьшение исходного объема в 233,15/298,15 = = 0,782 раза, а в результате уменьшения давления объем увеличился бы в 2 раза. Результирующее изменение объема, который оказался увеличенным в 1,56 раза, дает произведение этих двух величин.

Численное значение универсальной газовой постоянной R, входящей в уравнение состояния идеального газа (3-8), зависит от выбора единиц, в которых измеряются давление и объем газа (предполагается, что температура всегда выражается в абсолютной шкале Кельвина). Если давление измеряется в атмосферах, а объем в литрах, то $R = 0{,}082054$ л · атм · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$. Но если все величины измеряются в единицах системы СИ, то, как указано в приложении 1, $R = 8{,}3143$ Дж · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$ (из гл. 15 мы узнаем, что произведение PV имеет размерность работы или энергии).

Пример 8

Какой объем должны занимать 75,0 г газообразного водорода при давлении 1,000 атм и 298 К?

Решение

Для ответа на поставленный вопрос следует воспользоваться полным уравнением состояния идеального газа (3-8), приняв в нем $P = 1{,}000$ атм, $R = 0{,}08205$ л · атм · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$, $T = 298$ К и $n = 75{,}0$ г/2,016 г · $моль^{-1}$ = 37,2 моля. Тогда

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{37{,}2 \text{ моля} \cdot 0{,}08205 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot 298 \text{ К}}{1{,}000 \text{ атм}} = 910 \text{ л}$$

Пример 9

Баллон емкостью 1000 л наполнен газом под давлением 10,00 атм при 298 К, на что потребовалось 11,5 кг газа. Сколько молей газа находится в баллоне? Чему равна молекулярная масса этого газа? Можно ли определить, какой это газ, если известно, что он является чистым элементом?

Решение

$V = 1000$ л, $P = 10{,}00$ атм, $T = 298$ К. Следовательно,

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10{,}00 \text{ атм} \cdot 1000 \text{ л}}{0{,}08205 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot 298 \text{ К}} = 409 \text{ молей}$$

Переведем массу газа из килограммов в граммы (11,5 кг = 11 500 г), а затем вычислим его молекулярную массу:

$$\text{Молекулярная масса} = \frac{11\,500 \text{ г}}{409 \text{ молей}} = 28{,}1 \text{ } моль^{-1}$$

Поскольку по условию задачи газ представляет собой чистый элемент, нетрудно сообразить, что это должен быть азот N_2.

Пример 10

Котел для кипячения воды объемом 8 л рассчитан на давление 1000 атм. Если в котле находится 1,50 кг водяного пара, при какой температуре он может взорваться?

Решение

$P = 1000$ атм, $V = 8{,}00$ л. Чтобы найти число молей водяного пара в котле, разделим массу пара в граммах (1,50 кг = 1500 г) на молекулярную массу воды. Следовательно, $n = 1500$ г/18,0 г · моль$^{-1}$ = 83,3 моля. Отсюда находим

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{1000 \cdot 8{,}00}{83{,}3 \cdot 0{,}08205}\ \text{К} = 1170\ \text{К} = 897^\circ\text{C}$$

Нормальные условия — температура и давление

В лабораторных исследованиях очень часто приходится сравнивать объемы различных газов, участвующих во всевозможных химических и физических процессах. Такие сравнения легче производить, относя все газы к одинаковым температуре и давлению, хотя, вообще говоря, отнюдь не всегда удобно выполнять все измерения лишь при таких раз и навсегда выбранных условиях. Температура 0°С (273 К) и давление 1,000 атм получили название **нормальных температуры** и **давления** (или короче нормальных условий, сокращенно н. у.). Если известен объем образца газа при любых произвольных условиях, легко вычислить его объем при нормальных условиях, пользуясь объединенным газовым законом (3-12) и приближенно полагая, что рассматриваемый газ обладает идеальными свойствами. Вычисленный таким образом объем имеет смысл знать даже в том случае, если при нормальных условиях данное вещество представляет собой уже не газ, а жидкость или твердое тело.

Пример 11

В эксперименте 300 см^3 пара находится под давлением 1,000 атм и 150°С. Чему равен идеальный объем этого пара при нормальных условиях?

Решение

Воспользуемся уравнением (3-7), подставив вместо индекса 2 индекс н. у. (нормальные условия). Найдем из этого уравнения

$$V_{\text{н.у.}} = V_1 \cdot \frac{T_{\text{н.у.}}}{T_1} = 300\ \text{см}^3 \cdot \frac{273\ \text{К}}{423\ \text{К}} = 194\ \text{см}^3$$

Такой объем занимал бы водяной пар при нормальных условиях, если бы он не конденсировался при этих условиях, а продолжал обладать свойствами идеального газа.

При нормальных условиях 1 моль идеального газа занимает объем 22,414 л, как в этом можно убедиться из закона состояния идеального газа

$$\text{Объем моля идеального газа} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} =$$

$$= \frac{0{,}082054 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 273{,}15 \text{ К}}{1{,}0000 \text{ атм}} = 22{,}414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Этот объем часто называют **молярным объемом** газа.

Идеальное и неидеальное поведение газов

Уравнения, описывающие различные газовые законы, представляют собой строгие математические выражения. Измерения объема, давления и температуры, более точные, чем проводились Бойлем и Гей-Люссаком, показывают, что газы лишь *приближенно* подчиняются этим уравнениям. Свойства газов значительно отклоняются от так называемых идеальных свойств, когда газы находятся под высоким давлением или при температурах, близких к температурам кипения соответствующих жидкостей. Таким образом, газовые законы, вернее законы состояния идеального газа, достаточно точно описывают поведение реальных газов только при низких давлениях и при температурах, далеких от температуры кипения рассматриваемого вещества. В разд. 3-8 мы вновь обратимся к проблеме уточнения простого закона состояния идеального газа, с тем чтобы он мог правильнее учитывать свойства реальных, неидеальных газов.

3-6. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

При нормальных условиях 1 моль газообразного диоксида углерода занимает объем 22,2 л (нормальный молярный объем идеального газа составляет 22,4 л), а то же количество сухого льда (кристаллического CO_2) имеет объем всего 28 $см^3$ (в предположении, что плотность сухого льда 1,56 $г \cdot см^{-3}$). Столь большой объем газа по сравнению с твердым состоянием вещества, а также то обстоятельство, что газ легко сжимается и расширяется в зависимости от внешних условий, убедительно свидетельствуют, что большая часть объема газа представляет собой пустое пространство. Но каким же образом система, бо́льшая часть которой – всего лишь пустое пространство, способна оказывать давление на окружающую среду? Эксперименты, подобные изображенному на рис. 3-7, указывают, что молекулы газа перемещаются в пространстве, причем они совершают прямолинейное движение. Движущиеся молекулы газа сталкиваются со стенками сосуда, друг с другом и с любыми другими предметами, которые могут находиться в сосуде с газом (рис. 3-8). Как мы убедимся, столкновения газовых молекул со стенками сосуда приводят к возникновению давления. Чтобы объяснить наличие этого давления, вов-

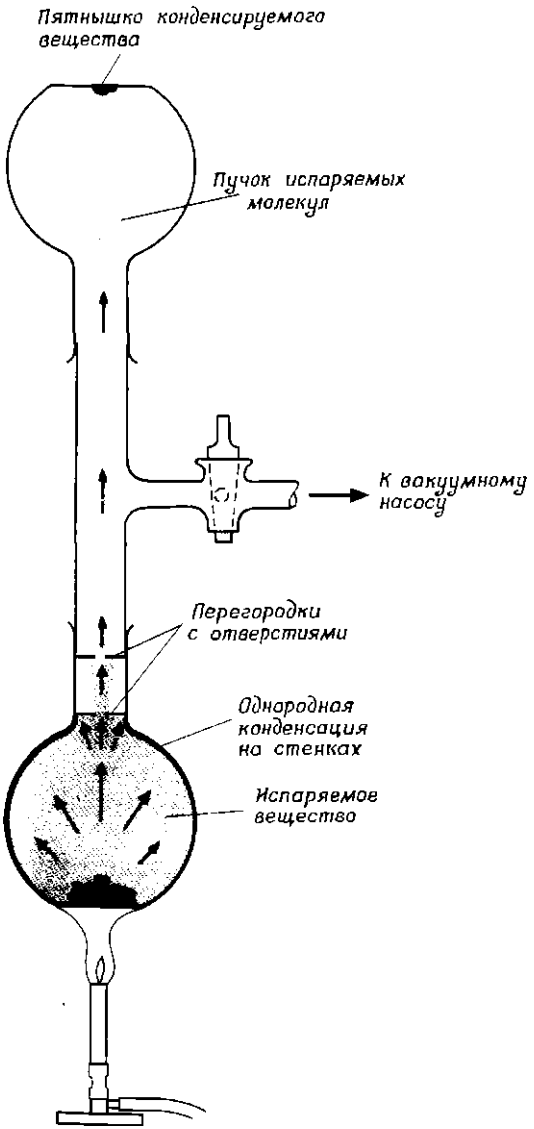


Рис. 3-7. Опыт, демонстрирующий, что молекулы газа движутся по прямолинейным траекториям. Две колбы соединены прямой трубкой с боковым ответвлением и краном. Нижняя колба содержит какое-нибудь вещество, например иод, способное испаряться при нагревании. Из прибора выкачивают воздух и затем нагревают находящееся там вещество до образования его паров. Молекулы вылетают из вещества во всех направлениях и равномерно конденсируются на всей поверхности нижней колбы. Однако только молекулы, летящие вертикально вверх, могут пройти через коллимирующие отверстия в соединительной трубке и попасть в верхнюю колбу. Эти молекулы летят прямо вверх и, конденсируясь, образуют маленькое пятнышко точно напротив испаряющегося вещества. Чтобы столкновения молекул не превращали их движения в беспорядочное, в соединительной трубке и верхней колбе приходится поддерживать высокий вакуум (низкое давление).

Рис. 3-8. Опыт, демонстрирующий столкновения молекул газа с большими частицами твердого вещества. Частицы размолотого в порошок стекла, бомбардируемые движущимися молекулами ртути, находятся во взвешенном состоянии, подобно частицам пыли в воздухе. Тяжелые молекулы (главным образом одноатомные молекулы ртути), покидающие поверхность кипящей ртути, обладают большой кинетической энергией, часть которой передается частицам стекла при столкновениях.

се не обязательно делать какие-либо предположения о природе сил взаимодействия между молекулами и стенками сосуда.

Многие наблюдаемые свойства газов могут быть объяснены на основании простой теории поведения газовых молекул, которая была разработана во второй половине XIX в. Людвигом Больцманом (1844–1906), Джеймсом Максвеллом (1831–1879) и другими учеными. Эта **молекулярно-кинетическая теория** основана на трех предположениях.

1. Любой газ состоит из молекул, находящихся чрезвычайно далеко друг от друга по сравнению с их собственными размерами. По существу, можно пренебречь реальной формой и объемом молекул и рассматривать их как крошечные жесткие шарики.

2. Молекулы газа постоянно находятся в состоянии беспорядочного движения, которое прерывается только столкновениями молекул друг с другом и со стенками сосуда.

3. Взаимодействие молекул друг с другом и со стенками сосуда проявляется только в виде толчка при соударении. Эти соударения являются **упругими,** т.е. не сопровождаются потерями энергии на трение.

Жизненный опыт, основанный на наблюдении за теннисным мячом, многократно отскакивающим от земли после удара, подсказывает нам, что кинетическая энергия при столкновениях уменьшается. Действительно, ки-

нетическая энергия движущегося тела постепенно превращается в тепловую энергию в результате процесса, который называется **трением.** Высота отскока теннисного мяча постепенно уменьшается, потому что его столкновения с землей сопровождаются трением и, следовательно, являются **неупругими.** Если бы соударения молекул сопровождались трением, молекулы постепенно тормозились бы и теряли свою кинетическую энергию, а следовательно, при соударениях со стенками сосуда передавали им все меньший импульс, так что давление газа постепенно должно было уменьшиться до нуля. Однако ничего подобного в действительности не происходит. Поэтому следует заключить, что **молекулярные столкновения не сопровождаются трением, т. е. являются идеально упругими.** Другими словами, суммарная кинетическая энергия всех сталкивающихся молекул газа остается постоянной.

Давление газа и закон Бойля – Мариотта

Описанная выше простая модель газа позволяет объяснить существование у него давления и на молекулярном уровне истолковать закон Бойля – Мариотта. Рассмотрим сосуд, который для простоты рассуждений имеет форму куба с длиной ребра l (рис. 3-9,*б*). Допустим, что из сосуда полностью удален воздух и в нем находится всего 1 молекула массой m, движущаяся со скоростью v. Предположим, что составляющие вектора скорости молекулы в направлении осей x, y и z, совпадающих с ребрами куба, равны* v_x, v_y и v_z.

Посмотрим сначала, что происходит, когда молекула отражается от стенки сосуда после столкновения с ней; допустим, что молекула сталкивается со стенкой yz, перпендикулярной оси x.

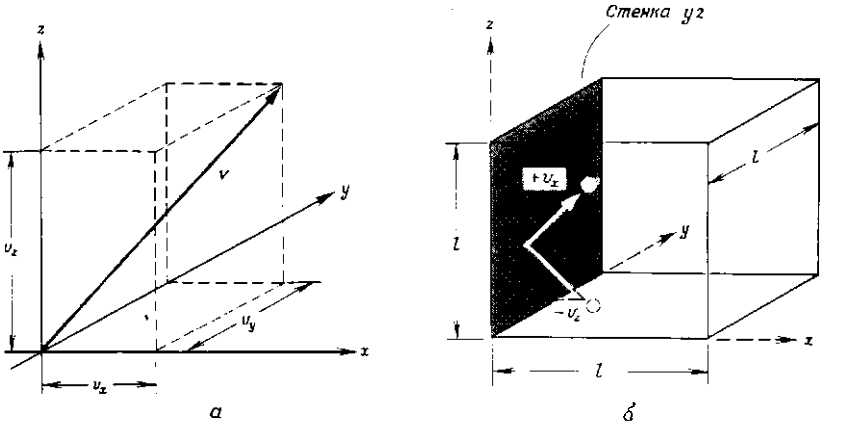
Заметим, что давление представляет собой силу, отнесенную к единице

---

* Если читатель незнаком с представлением о разложении векторных величин, подобных скорости движения, на три составляющие, v_x, v_y и v_z, можно предложить ему другое объяснение, которое, будучи несколько менее точным, тем не менее приводит к аналогичному результату. Допустим, что поскольку движения молекул в направлениях x, y и z не связаны между собой, можно мысленно разбить все молекулы газа на три группы: одна треть молекул движется в направлении x, другая треть – в направлении y, а последняя треть – в направлении z. Тогда давление одной молекулы на стенку yz составит $p_x = mv^2/V$ [аналогично выражению (3-13)]. Давление на эту стенку, оказываемое всеми молекулами, движущимися перпендикулярно к ней, превышает полученное значение в $N/3$ раза (где N – полное число молекул в сосуде), т. е. равно

$$P_x = \frac{N}{3} \cdot \frac{m\overline{v^2}}{V}$$

что совпадает с выражением (3-21). Дальнейшая часть расчета совпадает с основанной на разложении вектора скорости движения молекул на составляющие в направлении осей координат. (Черта над квадратом скорости v^2 означает среднее значение этой величины для всех молекул.)



а *б*

Рис. 3-9. Движение молекул в сосуде с газом.
а разложение вектора скорости молекулы на составляющие. Составляющие вектора скорости v определяют, опуская перпендикулярные линии из его начала и конца на координатные оси;
б изменение направления x-составляющей скорости при столкновении молекулы со стенкой.

площади, а сила может рассматриваться как изменение импульса (произведения массы на скорость) за единицу времени. Когда молекула отражается от стенки сосуда, которая на рис. 3-9,*б* изображена темной, она передает стенке импульс $2mv_x$, потому что до столкновения молекула обладает в направлении x импульсом $-mv_x$, а после столкновения приобретает импульс $+mv_x$. Составляющие скорости в направлениях y и z в процессе столкновения молекулы со стенкой yz не изменяются и поэтому могут не учитываться в нашем расчете. Независимо от того, сколько столкновений со стенками xy и xz претерпевает на своем пути молекула, если составляющая ее скорости в направлении x равна v_x, спустя время $2l/v_x$ после первого столкновения со стенкой yz молекула снова столкнется с нею. Если каждые $2l/v_x$ секунды молекула передает стенке импульс $2mv_x$, то изменение импульса за единицу времени, т.е. сила F_x, с которой молекула действует на стенку yz, равна

$$F_x = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

Отношение этой силы к площади стенки, т.е. давление на стенку, равно

$$P_x = \frac{mv_x^2}{l \cdot l^2} = \frac{mv_x^2}{l^3} = \frac{mv_x^2}{V} \qquad (3\text{-}13)$$

поскольку площадь стенки равна l^2, а полный объем сосуда кубической формы $V = l^3$. Аналогично для других стенок

$$P_y = \frac{mv_y^2}{V} \tag{3-14}$$

$$P_z = \frac{mv_z^2}{V} \tag{3-15}$$

Если учесть теперь, что вместо одной молекулы газ в сосуде содержит N молекул, получим

$$P_x = N\frac{m\overline{v_x^2}}{V} \tag{3-16}$$

$$P_y = N\frac{m\overline{v_y^2}}{V} \tag{3-17}$$

$$P_z = N\frac{m\overline{v_z^2}}{V} \tag{3-18}$$

где величины $\overline{v_i^2}$ $(i = x, y, z)$ – значения квадратов i-й компоненты скорости движения, *средние для* всех молекул; они введены по той причине, что нельзя предположить, будто скорость всех молекул одинакова по величине.

Полная скорость молекулы связана с ее составляющими по трем направлениям следующим соотношением:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{3-19}$$

Если движения отдельных молекул действительно происходят беспорядочно и не связаны друг с другом, это означает, что средние значения квадратов составляющих скорости во всех направлениях должны быть одинаковы. Поскольку в газе нет какого-либо выделенного направления движения молекул,

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} \tag{3-20}$$

(Как и ранее, черта над v^2 означает усреднение по скоростям всех молекул.) Непосредственным следствием полной беспорядочности движения молекул газа является то, что в согласии с нашими наблюдениями над реальными газами они оказывают на все стенки сосуда одинаковое давление. Подставляя в выражения (3-16), (3-17) и (3-18) величину $\overline{v^2}$, находим

$$P_x = \frac{N}{3}\frac{m\overline{v^2}}{V},\quad P_y = \frac{N}{3}\frac{m\overline{v^2}}{V},\quad P_z = \frac{N}{3}\frac{m\overline{v^2}}{V}$$

и, следовательно,

$$P_x = P_y = P_z = P = \frac{N}{3}\frac{m\overline{v^2}}{V} \tag{3-21}$$

или

$$PV = \frac{N}{3} \cdot m\overline{v^2} \tag{3-22}$$

Последнее выражение очень напоминает уравнение (3-4), описывающее закон Бойля - Мариотта, согласно которому произведение давления газа на его объем постоянно *при постоянной температуре*. Сделанный нами расчет, который основывается на простых предположениях молекулярно-кинетической теории, приводит к выводу, что произведение PV постоянно при заданной средней скорости молекул газа. Если эта теория верна, средняя скорость движения молекул газа не может зависеть от его давления или объема, а зависит только от температуры газа. Средняя кинетическая энергия молекул, которую мы обозначим символом ε (ε – греческая буква «эпсилон»), определяется выражением $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$; следовательно, кинетическая энергия E_k для 1 моля молекул, т.е. авогадрова числа N молекул, равна

$$E_k = N\varepsilon = \frac{1}{2}Nm\overline{v^2} \tag{3-23}$$

Теперь нетрудно понять, что произведение PV в законе Бойля – Мариотта пропорционально кинетической энергии 1 моля газа: если умножить и разделить правую часть выражения (3-23) на 3, получим

$$E_k = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{1}{3}\right)Nm\overline{v^2} = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{N}{3}\right)m\overline{v^2} \tag{3-24}$$

и, сравнивая выражения (3-24) и (3-22), можно убедиться, что

$$PV = \frac{2}{3}E_k \tag{3-25}$$

Если же сравнить этот результат, полученный на основании молекулярно-кинетической теории, с экспериментально установленным уравнением состояния идеального газа (уравнение 3-8), можно сделать вывод, что кинетическая энергия 1 моля газа пропорциональна его температуре. Но представляет интерес воспользоваться этим выводом, наоборот, для того, чтобы осмыслить понятие температуры газа. Абсолютная температура T газа – не что иное, как проявление кинетической энергии газовых молекул, точнее температура – это мера среднеквадратичной скорости молекул. Для 1 моля идеального газа имеем $PV = RT$. Подстановка в это равенство значения PV, соответствующего формуле (3-25), дает

$$E_k = \frac{3}{2}RT \tag{3-26}$$

но $E_k = N\bar{\varepsilon}$, где $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$; следовательно,

$$T = \frac{2}{3}\frac{N}{R}\cdot\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{M\overline{v^2}}{3R} \qquad (3\text{-}27)$$

(в этом выражении M означает молекулярную массу газа, $M = Nm$). Короче говоря, *температура является мерой интенсивности движения молекул.* Когда мы нагреваем газ и повышаем его температуру, мы по существу повышаем скорость движения его молекул. При охлаждении газа (или любого другого вещества) происходит уменьшение скорости движения его молекул. Движение молекул вещества может осуществляться не только путем их поступательного перемещения из одних точек пространства в другие, как было описано выше для идеального газа. Оно может включать *вращения* молекул как единого целого или отдельных групп атомов в молекуле, а также *колебания* молекул.

Теперь можно яснее представить себе, что́ происходит, когда кинетическая энергия макроскопических тел превращается в тепло. При остановке движущегося автомобиля его торможение осуществляется в результате превращения кинетической энергии движения в выделяющееся при трении тепло. Однако это превращение означает только переход движения макроскопического объекта – автомобиля – в усиленное движение молекул тормозных колодок и барабанов колес, а также шин и поверхности дороги. У движущегося автомобиля молекулы резиновых шин совершают относительно медленные колебания, но быстро движутся как единое целое, а при торможении автомобиля молекулы разогревшихся шин движутся гораздо быстрее относительно друг друга, но прекращают движение вперед как единое целое. Движение этих молекул становится менее направленным и более беспорядочным.

То же самое происходит во всех реально протекающих процессах. Переход от согласованного движения (вращающаяся шина) к несогласованному (разогретая, но остановившаяся шина) осуществляется очень легко, однако обратный переход дается более дорогой ценой. Как мы узнаем из гл. 16, в любом реально протекающем процессе обязательно возрастает степень неупорядоченности рассматриваемого объекта и всего взаимодействующего с ним окружения. Другими словами, в нашем мире постоянно происходит усиление беспорядка. Это утверждение представляет собой простейшую формулировку второго закона термодинамики. Величина, служащая мерой этого беспорядка, называется **энтропией** S и будет в дальнейшем изучаться применительно к химическим явлениям.

3.7. Приложения молекулярно-кинетической теории

Истинным достоинством любой теории являются не ее элегантность или внутренняя согласованность, а способность правильно предсказывать поведение и свойства реальных систем. Нам предстоит убедиться, что молекулярно-кинетическая теория вполне отвечает этому критерию.

Размеры молекул

Проводимые ниже простейшие расчеты, касающиеся твердого и жидкого диоксида углерода, позволяют проиллюстрировать важные различия между расположением молекул в газовой и конденсированной фазах вещества.

Пример 12

Плотность сухого льда, или кристаллического диоксида углерода, равна 1,56 г · см$^{-3}$. Найдите его молекулярный объем и объем, приходящийся на 1 молекулу.

Решение

Молекулярная масса диоксида углерода равна 44,01 а.е.м.; следовательно, масса 1 моля сухого льда равна 44,01 г. Чтобы определить объем 1 моля вещества, следует разделить его молекулярную массу на плотность

$$V = \frac{44{,}01 \text{ г}}{1{,}56 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}} = 28{,}2 \text{ см}^3$$

Частное от деления этого объема на число Авогадро даст объем, приходящийся на 1 молекулу:

$$V = \frac{28{,}2 \text{ см}^3}{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ молекул}} = 4{,}68 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$$

Поскольку 1 см = 10^8 Å, приходящийся на 1 молекулу твердого CO_2 объем составляет 46,8 Å^3.

Кубический корень из 46,8 равен 3,6, поэтому можно заключить, что молекула диоксида углерода занимает такой объем, как куб с ребром длиной около 3,6 Å; следовательно, молекула диоксида углерода имеет диаметр около 3,6 Å. Приблизительно такой же результат дают и другие расчеты размера молекул диоксида углерода, и на этом основании мы убеждаемся в правильности описания кристаллов сухого льда, согласно которому они построены из тесно упакованных молекул диоксида углерода. Теперь проведем аналогичный расчет для газообразного диоксида углерода.

Пример 13

Плотность газообразного диоксида углерода при нормальных условиях равна 1,977 г · л$^{-1}$. Найдите его молярный объем и объем, приходящийся на 1 молекулу.

Решение

1 моль, т.е. 44,01 г, диоксида углерода при нормальных условиях занимает объем

$$V = \frac{44{,}01 \text{ г}}{1{,}977 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}} = 22{,}26 \text{ л} = 22\,260 \text{ см}^3$$

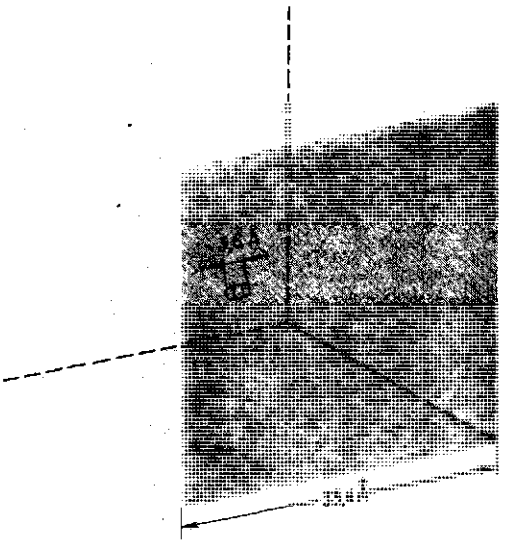


Рис. 3-10. Сопоставление собственного размера молекулы CO_2 с объемом, приходящимся на 1 молекулу в газообразном диоксиде углерода при нормальных условиях. Разумеется, движение молекулы не ограничено этим объемом, а в него могут попадать также и другие молекулы.

(Отметим, что свойства диоксида углерода при нормальных условиях мало отличаются от свойств идеального газа.) Объем, приходящийся на 1 молекулу CO_2, равен

$$V = \frac{22\,260 \text{ см}^3}{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ молекул}} \cdot \frac{10^{24} \text{ Å}^3}{1 \text{ см}^3} = 36\,900 \text{ Å}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$$

Как мы видим, молярный объем газообразного диоксида углерода (при нормальных условиях) в 790 раз превышает молярный объем сухого льда. Объем, приходящийся на 1 молекулу газообразного CO_2, равен объему куба с длиной ребра 33,4 Å (рис. 3-10). Таким образом, только 1/790 часть объема газа действительно заполнена молекулами.

Скорость движения молекул

Основываясь на изложенных выше простых положениях молекулярно-кинетической теории, можно подсчитать **среднеквадратичную** (ср.-кв) **скорость** $v_{\text{ср.-кв}}$ движения молекул газа, которая представляет собой квадратный корень из среднего значения квадратов скоростей отдельных молекул. Согласно выражению (3-27),

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_{\text{ср.-кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad (3\text{-}28)$$

где R универсальная газовая постоянная, T абсолютная температура газа, а M – его молекулярная масса. На примере этого уравнения хорошо видно, как важно правильно обращаться с единицами измерения. Если требуется получить скорость молекул в метрах в секунду, то газовая постоянная R должна быть выражена в виде 8,314 Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$, а не в виде 0,08205 л · атм · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$. Поскольку 1 Дж = 1 кг · м^2 · с$^{-2}$, отношение $3RT/M$ должно иметь следующую размерность:

$$\frac{(\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})\text{К}}{\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}} = \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$$

и тогда $v_{\text{ср.-кв}}$ окажется выраженной в требуемых единицах. При нормальных условиях

$$v_{\text{ср.-кв}} = \frac{2610}{M^{1/2}} \quad \text{м} \cdot \text{с}^{-1} \qquad (3\text{-}29)$$

Пример 14

Вычислите при помощи уравнения (3-29) среднеквадратичные скорости молекул H_2, N_2, O_2 и HBr при нормальных условиях.

Решение

Молекулярные массы четырех указанных газов равны соответственно 2,02, 28,01, 32,00 и 80,91 г · моль$^{-1}$. Следовательно, среднеквадратичная скорость их молекул при нормальных условиях должна быть равна 1840 м · с$^{-1}$ для H_2, 493 м · с$^{-1}$ для N_2, 461 м · с$^{-1}$ для O_2 и 290 м · с$^{-1}$ для HBr. Выражая эти скорости в более привычных единицах, получим: 6600, 1770, 1625 и 1045 км · ч$^{-1}$.

Отметим, что чем тяжелее молекулы, тем медленнее они движутся при одинаковой температуре. Молекулы с большей массой должны двигаться с меньшей скоростью, чем более легкие молекулы, чтобы иметь одинаковую с ними кинетическую энергию, а именно кинетическая энергия молекул непосредственно связана с температурой газа.

Хотя среднеквадратичная скорость молекул азота при нормальных условиях равна 493 м · см$^{-1}$, это совсем не означает, что все молекулы азота движутся с такой скоростью. Существует *распределение* молекул *по скоростям* движения, в котором имеются и нулевая скорость, и скорости, значительно превышающие 493 м · с$^{-1}$. Поскольку молекулы газа непрерывно сталкиваются и обмениваются энергией, их скорость то и дело изменяется. На рис. 3-11 графически изображены распределения по скоростям молекул газообразного азота при давлении 1 атм и различных температурах. Пред-

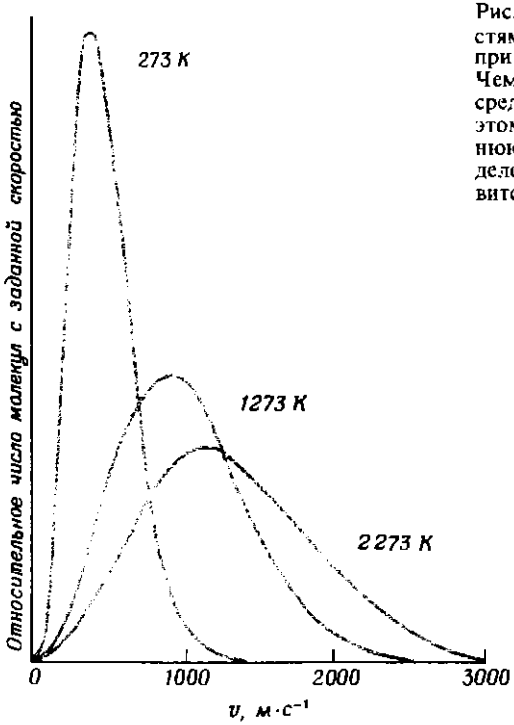


Рис. 3-11. Распределения по скоростям молекул газообразного азота при трех различных температурах. Чем выше температура, тем больше средняя скорость молекул; но при этом число молекул, имеющих среднюю скорость, уменьшается, а распределение молекул по скоростям становится более широким.

ставленные на этом рисунке кривые являются графическим выражением *закона распределения по скоростям Максвелла – Больцмана.* Математические уравнения этих кривых могут быть выведены на основании молекулярно-кинетической теории газов при помощи статистических, или вероятностных, соображений. При повышении температуры среднеквадратичная скорость молекул возрастает, как можно было ожидать на основании уравнения (3-28). Однако рис. 3-11 также показывает, что при этом распределение по скоростям становится более широким. При повышении температуры диапазон возможных скоростей молекул заметно возрастает, а относительное число молекул со скоростями, близкими к среднеквадратичной, уменьшается.

Зная размеры молекулы, скорость ее движения и число других молекул в единице объема вокруг данной молекулы, можно вычислить **среднюю длину свободного пробега** (расстояние между двумя последовательными столкновениями молекулы) и **частоту столкновений.** Молекулы типа O_2 и N_2 в среднем пролетают между двумя столкновениями расстояние 1000 Å и испытывают при нормальных условиях около 5 миллиардов столкновений в секунду (рис. 3-12).

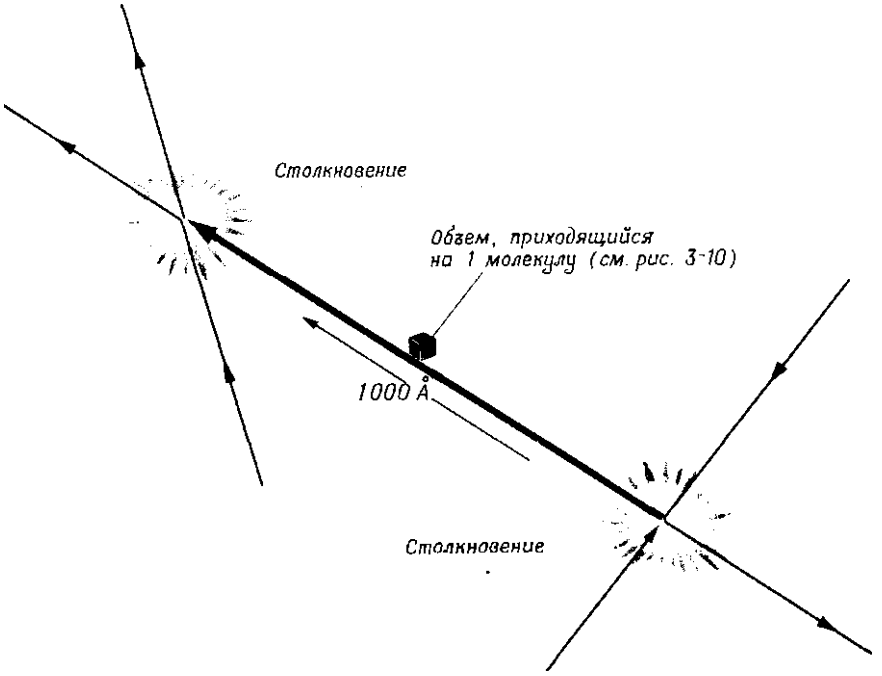


Рис. 3-12. Средняя длина свободного пробега, или расстояние между двумя последовательными столкновениями, молекулы газа, обладающего идеальными свойствами (при нормальных условиях) составляет примерно 1000 Å, или 10^{-5} см. Чтобы представить себе размер молекулы на этом рисунке, можно сопоставить относительные размеры куба с длиной ребра 33,4 Å, изображенного здесь и на рис. 3-10, где внутри куба показана молекула CO_2.

Закон парциальных давлений Дальтона

Если каждая молекула газа движется независимо от остальных все время, за исключением моментов столкновений, и если эти столкновения являются упругими, то в смеси различных газов их суммарная кинетическая энергия должна быть равна сумме кинетических энергий индивидуальных газов:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \ldots$$

Поскольку все молекулы газовой смеси движутся независимо, давление, оказываемое каждым газом на стенки сосуда, может быть описано уравнением вида (3-25). Например,

$$p_1 = \frac{2E_1}{3V}, \quad p_2 = \frac{2E_2}{3V}, \quad p_3 = \frac{2E_3}{3V} \tag{3-30}$$

Давление, создаваемое одним компонентом газовой смеси, называется его **парциальным давлением.** Каждое из уравнений (3-30) можно переписать в таком виде, чтобы оно давало выражение для кинетической энергии через давление соответствующей газовой компоненты

$$E_1 = \frac{3}{2} p_1 V, \quad E_2 = \frac{3}{2} p_2 V, \quad E_3 = \frac{3}{2} p_3 V$$

Подставляя эти выражения для кинетических энергий индивидуальных газов в правую часть полученного выше выражения для суммарной кинетической энергии газовой смеси и в левую часть выражения (3-25), а затем сокращая обе части полученного после указанной подстановки равенства на $(3/2)V$, найдем

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots = \sum_j p_j \tag{3-31}$$

В самой правой части этого равенства мы воспользовались специальным математическим обозначением – знаком суммы $\sum$, который соответствует операции суммирования всех членов вида p_j по всевозможным значениям j. Этот символ будет часто использоваться в дальнейшем.

Таким образом, мы установили, что *суммарное давление P газовой смеси представляет собой сумму парциальных давлений компонентов этой смеси*, каждый из которых может рассматриваться так, будто он является единственным газом, имеющимся в заданном объеме. Этот *закон парциальных давлений* был предложен Джоном Дальтоном (1766–1844) на основании выполненных им исследований газов, которые привели его к атомистической теории строения вещества.

Важным способом описания концентраций индивидуальных газов в газовой смеси (а также индивидуальных компонентов растворов и твердых тел) является указание их **мольной доли** X. Мольная доля j-го компонента смеси веществ определяется как отношение числа молей n_j данного вещества j к суммарному числу молей всех веществ этой смеси:

$$X_j = \frac{n_j}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} = \frac{n_j}{\sum_i n_i} \tag{3-32}$$

Пользуясь понятием мольной доли, можно дать другую формулировку закона парциальных давлений Дальтона: парциальное давление отдельного компонента газовой смеси равно произведению его мольной доли на суммарное давление газа. Если в газовой смеси присутствует n_j молей газа j, парциальное давление этого газа можно вычислить при помощи уравнения состояния идеального газа

$$p_j = n_j \frac{RT}{V} = \frac{n_j}{n} \cdot n \cdot \frac{RT}{V}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = \sum_i n_i$$

Поскольку $n_j/n = X_j$ представляет собой мольную долю газа j, а $nRT/V = P$ – суммарное давление газовой смеси, нетрудно видеть, что

$$p_j = X_j P \tag{3-33}$$

а это и есть закон Дальтона в приведенной выше формулировке.

Пример 15

Газовая смесь при 100°С и давлении 0,800 атм содержит 50 вес.% гелия He и 50 вес.% ксенона Xe. Чему равно парциальное давление каждого из этих компонентов газовой смеси?

Решение

Сначала определим число молей гелия и ксенона в произвольном образце газа. Удобно выбрать в качестве такого образца газ массой 100 г. Тогда число молей каждого из компонентов окажется равным

$$n_{\text{He}} = \frac{50{,}0 \text{ г}}{4{,}00 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 12{,}5 \text{ моля He}$$

$$n_{\text{Xe}} = \frac{50{,}0 \text{ г}}{131{,}3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}381 \text{ моля Xe}$$

Следующий шаг заключается в вычислении мольных долей каждого из компонентов:

$$X_{\text{He}} = \frac{12{,}5}{12{,}5 + 0{,}381} = 0{,}970$$

$$X_{\text{Xe}} = \frac{0{,}381}{12{,}5 + 0{,}381} = 0{,}030$$

Согласно закону Дальтона, парциальное давление каждого из компонентов газовой смеси определяется выражением $p_j = X_j P$. Следовательно,

$$p_{\text{He}} = 0{,}970\ P = 0{,}970 \cdot 0{,}800 = 0{,}776 \text{ атм}$$

$$p_{\text{Xe}} = 0{,}030\ P = 0{,}030 \cdot 0{,}800 = 0{,}024 \text{ атм}$$

Отметим, что в этом примере вообще не упоминается полный объем газа, а также произвольным образом (из соображений удобства расчета) выбирается его масса. Почему же ответ не зависит от объема? Изменится ли ответ при изменении температуры газа?

В лабораторной практике часто приходится собирать газы над поверхностью жидкостей, например над поверхностью воды или ртути, как это показано на рис. 3-13. В таких случаях для учета частичного испарения жидкости в объем, занимаемый собранным газом, следует применять закон Дальтона.

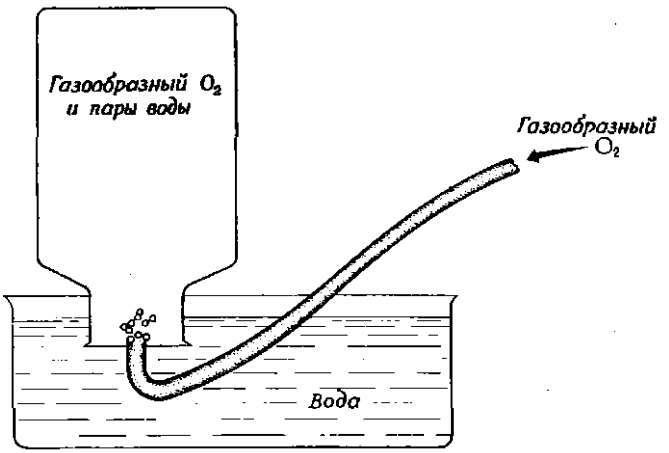


Рис. 3-13. Сбор газа над поверхностью жидкости. Когда газообразный кислород собирают над поверхностью воды, вытесняемой им из перевернутой бутыли с водой, при вычислении количества собранного кислорода следует учитывать наличие в приемной бутыли насыщенных паров воды. Поправка легко вводится при помощи закона парциальных давлений Дальтона.

Пример 16

Газообразный кислород, выделившийся в реакции, собирают при 25°С в бутыль, опрокинутую над поверхностью воды (как показано на рис. 3-13). Атмосферное давление в лаборатории равно 1,00 атм. Когда уровень воды в первоначально заполненной водой бутыли опускается до уровня воды в ванне, объем собранного газа достигает 1750 мл. Сколько молей газообразного кислорода собрано в эксперименте?

Решение

Если уровни воды внутри бутыли и вне ее одинаковы, то полное давление внутри бутыли равно точно 1,000 атм. Но при 25°С давление паров воды (т.е. давление насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с жидкой водой) достигает 23,3 мм Hg, или 0,0313 атм, а значит, парциальное давление газообразного кислорода составляет только 1,000 − 0,031 = 0,969 атм. Следовательно, мольная доля газообразного кислорода в бутыли равна лишь 0,969, а не 1,000 (в данном случае она численно совпадает с парциальным давлением кислорода). Зная это, можно определить собранное число молей кислорода

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}969 \text{ атм} \cdot 1750 \text{ см}^3}{82{,}054 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \quad 298 \text{ К}} = 0{,}0694 \text{ моля}$$

Интересно, каким был бы ответ на эту задачу, если бы мы пренебрегли давлением водяного пара?

Пример 17

В городе Галвестоне на южном побережье США (штат Техас) в летний влажный день при температуре воздуха 43,3°С давление водяных паров достигает 0,087 атм. Определите содержание воды в атмосфере, выразив его в мольных долях. Полагая, что сухой воздух содержит 20 мол.% O_2 и 80 мол.% N_2, найдите содержание воды в атмосфере в весовых процентах.

Решение

Ответ: 0,087 и 5,62 вес.%.

Другие предсказания молекулярно-кинетической теории

Молекулярно-кинетическая теория позволяет сделать множество других предсказаний о свойствах газов, при этом выкладки будут не намного сложнее, чем проведенные в предыдущем разделе. После проверки многими учеными этих предсказаний уверенность в правоте молекулярно-кинетической теории значительно возросла. В частности, рассмотрение вероятности попадания молекулы в отверстие в стенке сосуда приводит к обоснованию закона эффузии газов Грэхема, который утверждает, что скорость истечения газа из малого отверстия в сосуде должна быть обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярной массы (рис. 3-14).

Томас Грэхем (1805–1869) в 1846 г. экспериментально установил, что скорости эффузии газов обратно пропорциональны квадратным корням из их плотностей. Поскольку, согласно гипотезе Авогадро, плотность газа пропорциональна его молекулярной массе, наблюдения Грэхема согласуются с молекулярно-кинетической теорией газов, предсказывающей, что скорость истечения газа должна быть пропорциональна скорости движения его молекул, которая в свою очередь обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы [см. выражение (3-29)]:

$$\frac{\text{Скорость молекул газа 2}}{\text{Скорость молекул газа 1}} = \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}34)$$

Однако закон Грэхема перестает выполняться при больших плотностях газа, когда молекулы успевают несколько раз столкнуться друг с другом, прежде чем пройдут через отверстие. Этот закон плохо выполняется и

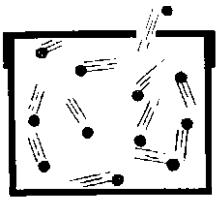


Рис. 3-14. Эффузия газа (истечение газа из маленького отверстия в сосуде, через которое газ попадает во внешнюю область с таким же давлением). Согласно закону Грэхема, скорости эффузии двух газов при одинаковой температуре обратно пропорциональны квадратным корням из их молекулярных масс, или в соответствии с молекулярно-кинетической теорией пропорциональны скоростям движения молекул.

в тех случаях, когда отверстие настолько велико, что газ гидродинамически вытекает из него сплошной струей. Но если условия истечения газа таковы, что через отверстие в сосуде способны проходить только изолированные молекулы, совершающие беспорядочные движения в стационарном газе, предсказания молекулярно-кинетической теории выполняются точно.

Пример 18

Заданный объем газообразного кислорода эффундирует через небольшое отверстие в вакуум за 1 мин. Для вытекания того же объема неизвестного газа через то же отверстие требуется при той же температуре 1 мин 34 с. Определите приблизительно молекулярную массу неизвестного газа. Допустим, что эмпирическая формула этого газа CH. Каковы его молекулярная формула и точная молекулярная масса?

Решение

Из уравнения (3-34) можно заключить, что

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\text{Скорость молекул газа 1}}{\text{Скорость молекул газа 2}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2}$$

Индекс 1 относится к кислороду, а индекс 2 – к неизвестному газу. Подставляя сюда данные из условия задачи, находим

$$M_2 = 32{,}00 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \left(\frac{1{,}57}{1{,}00}\right)^2 = 78{,}9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Полученное значение является приближенным, так как измерение скорости истечения газов осуществляется с определенными погрешностями. Поскольку эмпирической формуле неизвестного газа CH соответствует формульная масса 13,02 г, нетрудно видеть, что истинная молекулярная масса этого газа должна в шесть раз превышать его формульную массу и, стало быть, равна $6 \cdot 13{,}02 = 78{,}12$, откуда следует, что молекулярная формула газа – C_6H_6.

Пример 19

Вычислите относительные скорости эффузии гексафторида двух изотопов урана, $^{238}UF_6$ и $^{235}UF_6$. Фтор представляет собой полностью изотоп ^{19}F.

Решение

Молекулярная масса $^{238}UF_6$ равна 352,0 а.е.м., а $^{235}UF_6$ – 349,0 а.е.м. Следовательно, отношение скоростей эффузии этих газов равно

$$\frac{\text{Скорость эффузии газа с изотопом уран-235}}{\text{Скорость эффузии газа с изотопом уран-238}} = \left(\frac{352{,}0}{349{,}0}\right)^{1/2} = 1{,}0043$$

Хотя различие в скоростях эффузии гексафторидов с двумя изотопами урана составляет всего 0,43%, ученые использовали его для отделения рас-

падающегося изотопа ^{235}U от ^{238}U при создании первых атомных бомб в конце второй мировой войны. В те времена не существовало другого практически применимого способа разделения этих изотопов. Ученые использовали UF_6 по той причине, что это газообразное соединение урана, но небольшое отношение скоростей эффузии означало, что для получения достаточной степени разделения газ следовало пропускать через многие тысячи пористых фильтров, которые были установлены на газодиффузионном заводе в Окридже (штат Теннесси, США).

Молекулярно-кинетическая теория также позволяет делать предсказания относительно диффузии, вязкости и теплопроводности газов, т.е. так называемых *транспортных свойств*, проявляющихся в явлениях переноса. Каждое из этих явлений может условно рассматриваться как диффузия (перенос) некоторого молекулярного свойства в направлении его градиента. При диффузии газа происходит перенос его массы от областей с высокими концентрациями к областям с низкими концентрациями, т.е. в направлении, обратном градиенту концентрации. Вязкость газов или жидкостей (иногда их обобщенно называют *флюидами*) обусловлена диффузией молекул из медленно движущихся слоев в быстро движущиеся слои флюида (и их торможением) и одновременной диффузией быстро движущихся молекул в медленно движущиеся слои (и их ускорением). При этом происходит перенос механического импульса в направлении, противоположном градиенту скорости движения флюида. Теплопроводность представляет собой результат проникновения молекул с большими скоростями беспорядочного движения в области с малыми скоростями беспорядочного движения молекул. Ее можно описывать как перенос кинетической энергии в направлении, противоположном градиенту температуры. Во всех трех случаях молекулярно-кинетическая теория позволяет установить коэффициент диффузии соответствующего свойства и дает наилучшие результаты при низких давлениях газа и высоких температурах. Именно эти условия лучше всего соответствуют возможности применения простого уравнения состояния идеального газа.

Таким образом, описанная выше элементарная молекулярно-кинетическая теория дает правильное объяснение свойств идеальных газов. Она убеждает в подлинности существования молекул и позволяет надеяться, что модификации этой простой теории, учитывающие свойства молекул реальных газов, дадут возможность объяснить отклонения в их поведении от предсказываемых для идеального газа.

Если бы газы обладали идеальными свойствами, отношение PV/RT для 1 моля любого газа всегда было бы равно единице. Однако поведение всех реальных газов в той или иной степени отличается от идеального, и мерой этого отклонения может служить величина $Z = PV/RT$, называемая *коэффициентом сжимаемости*. На рис. 3-15 показаны графики зависи-

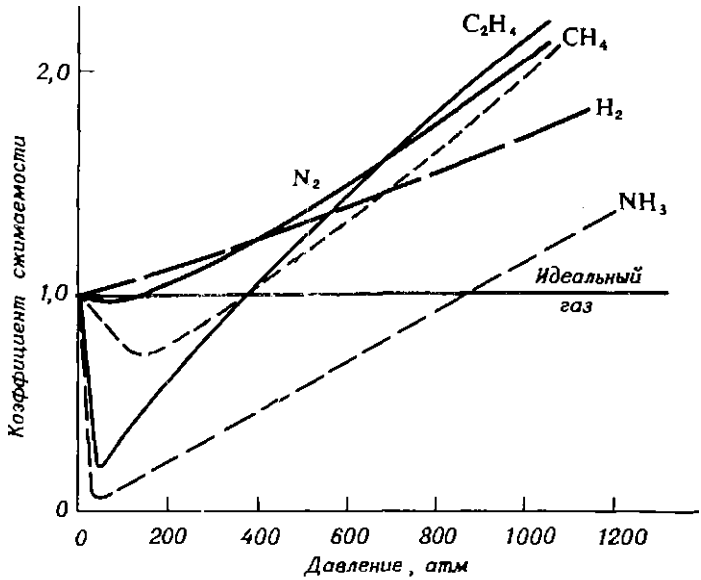


Рис. 3-15. Отклонения от закона состояния идеального газа для некоторых газов при 273 К, характеризуемые коэффициентом сжимаемости $Z = PV/RT$. Уменьшение Z ниже 1,0 при небольших давлениях вызывается притяжением между молекулами; увеличение Z выше 1,0 при высоких давлениях объясняется отталкиванием молекул на близких расстояниях в условиях, когда молекулы скапливаются в объеме, соизмеримом с их собственным объемом.

мости коэффициента сжимаемости Z от давления для ряда газов при температуре 273 К, а на рис. 3-16 – аналогичные графики для одного газа (метана) при различных температурах. Особенности поведения реальных газов удается объяснить, если учесть наличие притяжения между молекулами газа (которое эффективно проявляется даже на сравнительно больших межмолекулярных расстояниях), а также взаимного отталкивания молекул, обусловленного их конечными размерами (это отталкивание становится значительным только в условиях скопления молекул при высоких давлениях). При низких давлениях – но все же настолько больших, чтобы могло наблюдаться отклонение свойств газа от идеальных, – межмолекулярное притяжение приводит к уменьшению молярного объема газа, и коэффициент сжимаемости становится меньше 1. Однако при достаточно больших давлениях преобладает фактор скопления молекул, и молярный объем газа оказывается большим, чем если бы молекулы были точечными массами. Чем выше температура (см. рис. 3-16), тем менее значительно межмолекулярное притяжение по сравнению с кинетической энергией движущихся молекул и тем ниже давление, при котором начинает преобладать

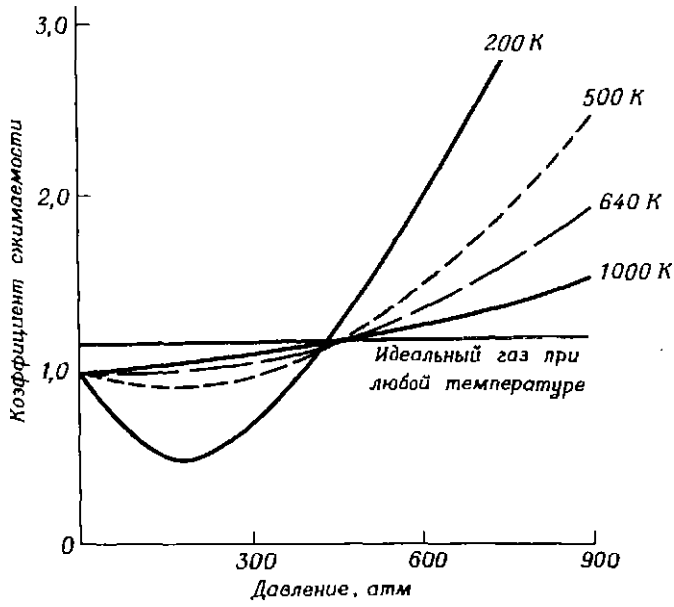


Рис. 3-16. Поведение коэффициента сжимаемости $Z = PV/RT$ для 1 моля газообразного метана при различных температурах. Обратите внимание, что коэффициент сжимаемости Z при небольших давлениях имеет значение меньше 1,0, а при высоких давлениях превышает это значение. Свойства газа приближаются к идеальным при высоких температурах.

фактор, связанный с объемом молекул, а коэффициент Z становится больше 1.

Уравнение $PV = nRT$ принято называть **уравнением состояния** идеального газа, поскольку оно описывает состояние системы при помощи измеряемых переменных P, V, T (параметров состояния) и n (рис. 3-17). Предлагались другие уравнения состояния, которые описывают свойства реальных газов лучше, чем уравнение состояния идеального газа. Наибольшее распространение среди них получило уравнение, предложенное в 1873 г. Ван-дер-Ваальсом. Ван-дер-Ваальс предположил, что для реальных газов также можно воспользоваться понятиями идеального давления P^* и идеального объема V^*, к которым применимо идеальное уравнение $P^*V^* = nRT$, однако из-за отклонения свойств реальных газов от идеальных эти величины не совпадают с измеряемыми давлением P и объемом V. Он полагал, что идеальный объем должен быть меньше измеряемого объема, поскольку реальные молекулы отнюдь не являются точечными массами, а имеют конечный объем, и вследствие этого часть объема сосуда, занятая другими молекулами, оказывается недоступной для

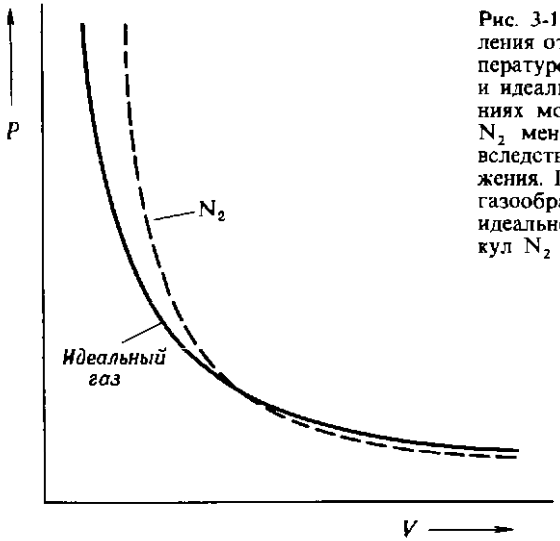


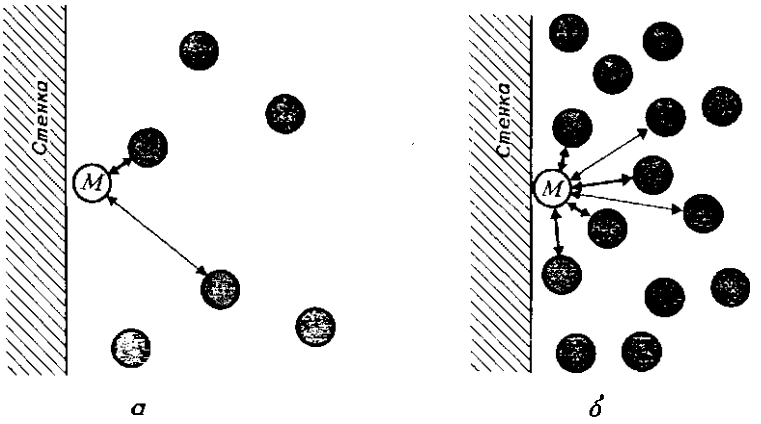
Рис. 3-17. Графики зависимости давления от объема при постоянной температуре для газообразного азота и идеального газа. При низких давлениях молярный объем газообразного N_2 меньше, чем у идеального газа, вследствие межмолекулярного притяжения. При высоких давлениях объем газообразного N_2 превышает объем идеального газа из-за наличия у молекул N_2 собственного объема.

каждой отдельно взятой молекулы. Таким образом, «идеальный» объем должен быть меньше измеряемого объема на постоянную величину b, связанную с размерами молекул, т.е. $V^* = V - b$.

Далее, Ван-дер-Ваальс учел, что молекула газа, испытывающая притяжение со стороны других молекул, ударяется о стенку сосуда с меньшей силой, чем если бы такое притяжение отсутствовало. Когда молекула приближается к стенке сосуда, между ними остается меньше молекул, чем в газе, находящемся позади молекулы (рис. 3-18). Число столкновений со стенкой за произвольный промежуток времени пропорционально плотности газа, а каждое столкновение смягчается вследствие большего притяжения остающимися в толще газа молекулами, которое также пропорционально их плотности. Таким образом, поправка к измеряемому давлению P должна быть пропорциональна квадрату плотности газа, т.е. обратно пропорциональна квадрату его объема: $P^* = P + a/V^2$, где постоянная a определяется притяжением между молекулами. Окончательный вид уравнения Ван-дер-Ваальса таков:

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

Здесь $\bar{V}$ означает **молярный объем газа**, определяемый как отношение $\bar{V} = V/n$. Его использование упрощает вид уравнения. Например, закон состояния идеального газа $PV = nRT$ приобретает при этом более простой вид: $P\bar{V} = RT$. Постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса подбираются эмпирически, так чтобы это уравнение наилучшим образом описывало взаимосвязь между измеряемыми параметрами состояния (P, V и T) каж-



а *б*

Рис. 3-18. Уменьшение давления реального газа в результате межмолекулярного притяжения.
а - газ при малой плотности; *б* газ при высокой плотности.
Молекула *M* при высокой плотности ударяется о стенку с меньшей силой, чем при низкой плотности, из-за того что притяжение со стороны ее ближайших соседей ослабляет силу соударения.

Таблица 3-2

Оценка размеров молекул на основании молекулярно-кинетической теории

Газ	Постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса		Диаметры сферических молекул d, Å		
	a, $л^2 \cdot атм \cdot моль^{-2}$	b, $см^3 \cdot моль^{-1}$	по уравнению Ван-дер-Ваальса[а]	по вязкости газа	по плотности жидкости или кристалла[б]
Hg	8,09	17,0	2,38	3,60	3,26
He	0,0341	23,70	2,48	2,00	—
H_2	0,2444	26,61	2,76	2,18	—
H_2O	5,464	30,49	2,88	2,72	3,48
O_2	1,360	31,83	2,90	2,96	3,75
N_2	1,390	39,12	3,14	3,16	4,00
CO_2	3,592	42,67	3,24	4,60	4,54

[а] Плохая оценка d для всех газов, кроме Hg и He.
[б] Все молекулы приближенно предполагаются сферическими; тогда при наиболее плотной упаковке они должны занимать 74% объема пространства. Если M - молекулярная масса, N - число Авогадро и D - плотность газа, объем его молекулы определяется формулой $V_m = (\pi/6)d^3 = 0{,}74(M/ND)$.

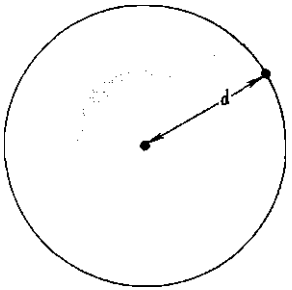


Рис. 3-19. Центр любой молекулы не может приблизиться к центру данной молекулы на расстояние, меньшее молекулярного диаметра. Объем вокруг центра молекулы, куда не могут попасть центры других молекул, называется *исключенным объемом* и равен $\frac{4}{3}\pi d^3$, т.е. в 8 раз превышает собственный объем молекулы, равный $\frac{1}{6}\pi d^3$.

дого конкретного газа. Тем не менее оценки размеров молекул, сделанные расчетным путем из экспериментально найденных значений величины b, хорошо согласуются с независимыми оценками, полученнымн другими способами (табл. 3-2), и это дает уверенность в том, что мы правильно объясняем причины отклонения свойств газов от идеальных.

В табл. 3-2 приведены экспериментально установленные значения постоянных a и b для нескольких газов, а также вычисленные различными способами диаметры молекул. Постоянную b можно довольно просто интерпретировать как *молярный исключенный объем* (смысл этого термина поясняется на рис. 3-19), причем $b = 8NV_m = \frac{4}{3}\pi Nd^3$. Однако следует учесть, что путем рассуждений, приведенных в подписи к этому рисунку, мы получаем вдвое завышенный исключенный объем, так как столкновение представляет собой парный процесс и объем каждой молекулы включается в рассмотрение дважды. Поэтому приведенные в табл. 3-2 диаметры молекул вычислены из соотношения $b = 4NV_m$, где $V_m = \pi d^3/6$ объем одной молекулы.

Уравнение Ваи-дер-Ваальса применимо в гораздо более широком диапазоне температур и давлений, чем закон состояния идеального газа; более того, оно даже позволяет описывать конденсацию газа в жидкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы познакомились с четырьмя экспериментально установленными газовыми законами, которым приближенно подчиняются все газы, особенно при низких давлениях и высоких температурах.

1. **Закон Авогадро:** при постоянных давлении и температуре объем любого газа пропорционален числу молей в образце этого газа.

2. **Закон Бойля—Мариотта:** при постоянной температуре объем образца газа обратно пропорционален его давлению.

3. **Закон Гей-Люссака:** при постоянном давлении объем образца газа пропорционален его температуре в абсолютной шкале Кельвина.

4. **Закон Шарля:** при постоянном объеме давление образца газа пропорционально его температуре в абсолютной шкале Кельвина.

Хотя реальные газы подчиняются указанным законам лишь приближенно, мы можем пользоваться понятием **идеального газа,** который точно следует этим законам при любых условиях. Все четыре закона можно выразить посредством **уравнения состояния идеального газа:**

$$PV = nRT$$

Если давление P выражено в атмосферах, объем V в литрах, температура T – в абсолютной шкале Кельвина, а n представляет собой число молей газа, то коэффициент пропорциональности R, называемый **универсальной газовой постоянной,** имеет значение

$$R = 0{,}08205 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В практических расчетах удобно пользоваться уравнением состояния идеального газа в форме различных соотношений, приведенных в тексте под номерами (3-9) (3-12).

Нормальные температура и давления (нормальные условия, сокращенно н. у.) определяются как 273,15 К (или 0°С) и давление точно 1 атм. В целях сравнения свойства газов часто приводят к нормальным условиям, даже если газы при этих условиях переходят в жидкое состояние (как, например, H_2O). Один моль идеального газа при нормальных условиях имеет объем 22,414 л, который называется **молярным объемом** газа.

Молекулярно-кинетическая теория газов позволяет успешно объяснить свойства идеального газа на основе минимального числа исходных предположений, а также дает возможность понять причину отклонений свойств реальных газов от идеального поведения. В своей простейшей форме молекулярно-кинетическая теория исходит из предположений, что газ состоит из невзаимодействующих молекул, которые могут рассматриваться как точечные массы и находятся в состоянии постоянного движения, прерываемого лишь упругими столкновениями друг с другом и со стенками сосуда. Когда мы хотим распространить эту теорию на реальные газы, приходится учитывать, что молекулы имеют конечный объем и что между ними действуют силы взаимного притяжения.

Согласно молекулярно-кинетической теории, давление представляет собой просто результат столкновений молекул со стенками сосуда, которым передается импульс движущихся молекул. Произведение давления на объем газа равно двум третям кинетической энергии движения молекул [уравнение (3-25)]. Этот факт в сочетании с экспериментально установленным объединенным законом состояния идеального газа приводит к важному выводу, что кинетическая энергия движения молекул газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре [уравнение (3-26)], т. е. что *температура представляет собой просто меру интенсивности молекулярного движения.*

Сравнивая плотности веществ в газообразной и конденсированных фазах, мы убеждаемся, что средний объем пространства, приходящегося на 1 молекулу газа при нормальных условиях, приблизительно на три порядка величины (т. е. в 10^3 раз) больше объема самой молекулы. **Среднеквад-**

ратичная скорость молекул обратно пропорциональна квадратному корню из их молекулярной массы [уравнение (3-28)] и при нормальных условиях составляет несколько тысяч километров в час. Чем тяжелее молекулы газа, тем медленнее они движутся.

Скорости отдельных молекул газа подчиняются определенному распределению относительно этого среднеквадратичного значения – у некоторых молекул скорость почти равна нулю, а у других, наоборот, намного превышает среднеквадратичную. При каждом столкновении молекул друг с другом или со стенками сосуда их индивидуальные скорости изменяются. Однако само *распределение молекул по скоростям* остается постоянным при постоянной температуре. **Средняя длина свободного пробега** (т. е. среднее расстояние между столкновениями) молекул идеального газа при нормальных условиях по порядку величины составляет 1000 Å, а частота столкновений – около $5 \cdot 10^9$ столкновений в 1 с.

Закон парциальных давлений Дальтона утверждает, что каждый компонент газовой смеси ведет себя в ней таким образом, как будто других компонентов не существует. **Мольная доля** X_j означает отношение числа молей газа j к суммарному числу молей всех компонентов газовой смеси. Парциальное давление газа j равно произведению мольной доли этого газа на полное давление газовой смеси: $p_j = X_j P$. Сумма парциальных давлений всех компонентов газовой смеси равна ее полному давлению.

Молекулярно-кинетическая теория газов предсказывает, что скорость эффузии (истечения) газа через небольшое отверстие должна быть обратно пропорциональна квадратному корню из скорости его молекул [уравнение (3-34)]; предсказание подтверждается экспериментом. Эта теория также позволяет дать качественно правильное объяснение диффузии газов, их вязкости и теплопроводности.

Реальные газы обладают свойствами, несколько отличающимися от идеальных, потому что их молекулы на самом деле не являются точечными массами, лишенными объема, и потому что эти молекулы притягиваются друг к другу. Межмолекулярным притяжением невозможно пренебрегать в условиях, когда молекулы движутся медленнее, как это происходит при пониженных температурах; наличие собственного объема у молекул начинает проявляться при сильном сжатии газа. Следовательно, свойства газов лучше приближаются к идеальным при высоких температурах и низких давлениях.

Ван-дер-Ваальс модифицировал закон состояния идеального газа, приняв во внимание оба указанных фактора. Уравнение Ван-дер-Ваальса $(P + a/\bar{V}^2)(\bar{V} - b) = RT$ для 1 моля газа включает экспериментально определяемую постоянную b, которая связана с объемом молекул, и постоянную a, которая связана со способностью молекул отталкивать друг друга при соударениях, т. е. с их «жесткостью». По данным о значениях ван-дер-ваальсовой постоянной b можно получить приближенную оценку диаметра молекул, и такие оценки грубо согласуются с оценками молекулярных диаметров по плотности кристаллических веществ или по данным о вязкости газов.

1. Почему свойства газов подчиняются более простым законам, чем свойства жидкостей и кристаллов?
2. Создатели гидравлических устройств очень давно убедились в том, что никакой поршневой насос не способен поднять воду выше чем приблизительно на 10 м. Можно ли объяснить это явление на основании материала, изложенного в данной главе?
3. Какой опыт должен был поставить Бойль, чтобы проверить свою теорию «пружинистости» воздуха?
4. Почему всегда желательно получить такой график экспериментальных данных, который представляет собой прямую линию?
5. Как вводится определение абсолютной шкалы температур на основе рассмотрения поведения газов?
6. При каких условиях применим закон Бойля – Мариотта? Закон Гей-Люссака? Как эти законы выводятся из объединенного закона поведения идеального газа?
7. Что такое нормальные условия (н.у.) и для чего они вводятся?
8. Как объяснить на молекулярном уровне отклонение свойств реальных газов от свойств идеального газа? При каких условиях свойства реальных газов приближаются к свойствам идеального газа?
9. Какие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что каждое из трех предположений молекулярно-кинетической теории газов является обоснованным?
10. Почему справедливо утверждение, что произведение давления и объема идеального газа, PV, пропорционально кинетической энергии газа E_k?
11. Как объяснить, что температура газа пропорциональна квадрату скорости его молекул (точнее, их среднеквадратичной скорости)?
12. Допустим, что молекулы 1 л газообразного водорода имеют такую же среднеквадратичную скорость, с какой движутся молекулы 1 л газообразного кислорода. Какой из этих газов горячее?
13. Какая часть объема газа, находящегося при обычных условиях, приходится на собственный объем его молекул? На каких физических измерениях основывается ваш ответ?
14. Что характеризует объем газа, равный 22,414 л?
15. Как связана скорость звука в воздухе на уровне моря со среднеквадратичной скоростью движения его молекул?
16. Что больше – средняя скорость или среднеквадратичная скорость молекул газа? Объясните свой ответ, дав определения каждой из этих скоростей.
17. О каких свойствах газов в газовых смесях говорится в законе Дальтона?
18. Чем объясняются наблюдаемые отклонения коэффициента сжимаемости реальных газов от значения 1,00 в меньшую и большую сторону?
19. Каким образом уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет оценить размеры молекул?

ЗАДАЧИ

Атмосферное давление

1. Давление воздуха, равное 1 атм, способно поддерживать столбик ртути высотой 760 мм при площади поперечного сечения 1,00 $см^2$. Какой высоты столбик ртути с площадью поперечного сечения 0,500 $см^2$ способно поддерживать давление в 1 атм? Какой должна быть высота столбика ртути с площадью поперечного сечения 2 $см^2$ при таком же давлении?
2. Бюро погоды США определяет нормальное давление как 29,92 дюйма. Как может измеряться давление в дюймах? Покажите, как эта единица измерения связана с другими единицами давления, описанными в данной главе.

Закон Бойля–Мариотта

3. Газ, имевший исходное давление 0,921 атм, расширяется при постоянной температуре до тех пор, пока его давление не снизится до 0,197 атм. Каково отношение конечного объема газа к его начальному объему?
4. Идеальный газ занимает объем 76,0 л при давлении 1,00 атм. Какое давление потребуется для его сжатия до 10,0 л, если температура T при этом останется постоянной?
5. Образец газообразного неона занимает объем 75,0 мл при давлении 1,00 атм. Какой объем будет занимать он при неизменной температуре и давлении а) 5,00 атм, б) 0,100 атм и в) 1000 Па?
6. В герметически закрытой колбе объемом 5,00 л при 75°С находится электрическая лампочка объемом 400 $см^3$, из которой полностью удален воздух. Если лампочка лопнет, какое новое давление установится в колбе в предположении, что ее температура останется неизменной?

Закон Гей-Люссака

7. Образец газа при 25°С занимает объем 2,34 л. Какой объем он будет занимать при 400°С и неизменном давлении?
8. Образец газа нагревают от 25 до 50°С при постоянном давлении. Удвоится ли при этом объем газа? Объясните ответ. Чему окажется равным отношение конечного объема к исходному?

Объединенный газовый закон

9. При нормальных условиях 10,3 г газа занимают объем 453 $см^3$. Чему равен объем этого газа при 1 атм и 100°С?
10. Образец газообразного хлора массой 0,0100 г, находящийся в запаянной стеклянной колбе объемом 10 мл, нагревают в печи от 20 до 250°С. Чему равно исходное давление Cl_2 при 20°С? Чему равно его давление при 250°С?

Молекулы

11. Сколько молекул идеального газа содержится в 1,000 мл при температуре $-80^{\circ}C$ и давлении 1,000 Па?
12. Какое давление создают $5{,}0 \cdot 10^{13}$ молекул идеального газа в объеме 1,000 мл при $0^{\circ}C$? Выразите ответ в атмосферах и паскалях.

Парциальное давление

13. В закрытой 2,00-литровой колбе при $27^{\circ}C$ находится 4,40 г диоксида углерода и 1,00 г газообразного азота. Какое давление внутри колбы? Каковы парциальные давления каждого из газовых компонентов? (Выразите давления в атмосферах.)
14. По одному литру газообразных кислорода, азота и водорода, первоначально находившихся под давлением 1,00 атм каждый, вводят в общий сосуд объемом 2,00 л. Каково давление образующейся газовой смеси, если температура газов остается неизменной? Каковы парциальные давления компонентов смеси?
15. Газовая смесь содержит одинаковое количество аргона и гелия по весу и имеет полное давление 1,11 атм. Определите парциальное давление каждого компонента этой смеси.
16. Газовая смесь содержит 0,5 моля кислорода, 0,1 моля водорода и 0,8 моля азота. Полное давление газа 0,80 атм. Определите парциальные давления каждого компонента смеси.
17. Концентрация моноксида углерода CO в сигаретном дыму достигает 20 000 миллионных долей ($млн^{-1}$) по объему. Вычислите парциальное давление моноксида углерода в 1 л сигаретного дыма, имеющего полное давление 1,00 атм.
18. Какое давление, в атмосферах, имеет смесь из 3,86 г CCl_4 (тетрахлорида углерода) и 1,92 г C_2H_4 (этилена), находящаяся в металлической бомбе объемом 30 мл при $450^{\circ}C$? Каково парциальное давление этилена в бомбе?

Плотность газа

19. Какова плотность газообразного XeF_6 при нормальных условиях в граммах на литр? Какова его плотность при $25^{\circ}C$ и давлении 1,30 атм?
20. Плотность газа при нормальных условиях равна $1{,}62\ г \cdot л^{-1}$. Чему равна его плотность при 302 К и давлении 0,950 атм?

Молекулярная масса газа

21. Чему равна молекулярная масса газа, если его образец массой 0,750 г при давлении 0,976 атм и $20^{\circ}C$ занимает объем 4,62 л? Что это за газ?
22. Образец газа объемом 1,12 л при $0^{\circ}C$ и давлении 0,500 атм имеет массу 0,400 г. Этот газ содержит 25,0 вес.% водорода и 75,0 вес.% углерода. Чему равна молекулярная масса газа? Каковы его эмпирическая и молекулярная формулы?

Молекулярная формула газа

23. Образец газообразного соединения с эмпирической формулой CH_2 объемом 250 мл имеет при давлении 0,921 атм и 27°С массу 0,395 г. Определите молекулярную массу и молекулярную формулу этого соединения.
24. Образец газообразного соединения массой 0,524 г заполняет при 25°С и давлении 0,991 атм объем 129 мл. Химический анализ показывает, что он состоит на 23,5 вес.% из углерода, на 2 вес.% из водорода и на 74,5 вес.% из фтора. Каковы молекулярная масса и молекулярная формула этого соединения?

Эмпирическая формула газа

25. Образец анализируемого соединения массой 0,490 г при нагревании последовательно выделяет следующие газы (все при давлении 1,00 атм): 280 мл водяного пара при 182°С, 112 мл паров аммиака при 273°С, 0,0225 г водяного пара при 400°С и 0,200 г SO_3 при 700°С. После прокаливания образца остается 0,090 г FeO. Определите эмпирическую формулу этого соединения.

Молекулярные пропорции

26. Твердые гидриды LiH и CaH_2 реагируют с водой с образованием газообразного водорода и соответствующих гидроксидов, LiOH или $Ca(OH)_2$. Образец, содержащий 0,850 г смеси LiH и CaH_2, при реакции с водой образует 1,200 л H_2 при нормальных условиях. Каково относительное содержание LiH в исходной смеси? (Выразите ответ в молярных и весовых процентах.)

Давление водяных паров

27. 1 л сухого воздуха, при давлении 1,00 атм и 86°С приводят в соприкосновение с 1,00 мл жидкой воды при той же температуре. Объем газовой фазы в течение эксперимента остается постоянным. Давление насыщенных паров при этой температуре равно 0,593 атм, а их плотность 0,970 г · $мл^{-1}$. Определите, чему равно (после достижения равновесия):

а) парциальное давление воздуха в сосуде;
б) парциальное давление водяных паров в сосуде;
в) полное давление в сосуде;
г) число молей испарившейся воды;
д) объем оставшейся жидкой воды.

28. При сжигании 1 г метана, CH_4, образуются газообразный CO_2 и жидкая H_2O, которые при 25°С находятся под давлением 0,987 атм. Давление насыщенных паров воды при 25°С равно 0,0313 атм. Вычислите объем сухого CO_2, образовавшегося в реакции.

Энергия и температура

29. Вычислите кинетическую энергию молекул 1 моля идеального газа при

температуре 25°С. Если вы воспользуетесь значением универсальной газовой постоянной $R = 0{,}08205$ л · атм · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$, кинетическая энергия окажется выраженной в непривычных, но вполне приемлемых единицах л · атм. Лучше воспользоваться значением $R = 8{,}3144$ Дж · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$. Сопоставьте полученное вами значение кинетической энергии в расчете на моль молекул с энергией химической связи, типичная величина которой составляет 350 кДж · $моль^{-1}$. Что должно произойти, если кинетическая энергия движения и энергия связи окажутся более сходными по величине?

30. Вычислите кинетическую энергию, приходящуюся при 300°С на моль молекул следующих газов (в предположении, что они обладают идеальными свойствами): а) H_2, б) CH_4, в) HBr. Почему эта задача решается проще, чем кажется сначала? Вычислите среднеквадратичные скорости молекул всех трех указанных газов при 300°С и сравните их относительную величину. Какая общая закономерность наблюдается при этом? Почему вторая часть задачи намного труднее первой?

Молекулярный объем

31. Жидкий бензол, C_6H_6, имеет плотность 0,879 г · $мл^{-1}$. Если предположить, что пары бензола обладают свойствами идеального газа, какова их плотность при нормальных условиях? Вычислите объем, приходящийся на 1 молекулу бензола в жидком и газообразном состояниях (в кубических ангстремах). Во сколько раз возрастает объем, приходящийся на 1 молекулу бензола, при его испарении?
32. При нормальной температуре кипения, равной −164°С, жидкий метан, CH_4, имеет плотность 0,466 г · $мл^{-1}$. Если бы метан обладал при этой температуре и давлении 1 атм свойствами идеального газа, какой должна была быть его плотность? Какой объем приходится на 1 молекулу жидкого и газообразного метана?

Скорость молекул

33. Вычислите среднеквадратичную скорость молекул кислорода при 25°С. До какой температуры следует нагреть этот газ, без изменения его объема, чтобы среднеквадратичная скорость молекул возросла в 10 раз? Во сколько раз увеличится давление газа в результате такого нагревания при постоянном объеме?
34. Скорость распространения звуковых волн в идеальном газе определяется формулой

$$\text{Скорость звука} = c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Эта формула очень напоминает выражение для среднеквадратичной скорости молекул идеального газа и отличается от нее лишь наличием константы γ, теоретическое значение которой равно 5/3 для одноатомных газов, например He или Ne, и имеет значение, близкое к 1,41

для таких двухатомных газов, как N_2 и O_2. Вычислите скорость звука в чистом газообразном азоте при давлении 1,00 атм и 25°С и сравните ее со среднеквадратичной скоростью самих молекул азота.

35. Атмосфера Земли состоит приблизительно на 80 вес.% из азота и на 20 вес.% из кислорода. Скорость звука в воздухе можно вычислить при помощи формулы, приведенной в предыдущей задаче, если подставить в нее среднюю молекулярную массу воздуха. Вычислите скорость звука в воздухе при давлении 1,00 атм и 25°С. Быстрее или медленнее распространяется звук в воздухе, чем в газообразном гелии? Чему равна скорость звука в воздухе на высоте 10 км, где температура -40°С?
36. Как отличается скорость звука в газе при 25°С и давлении 1,00 атм от скорости звука в том же газе при 25°С, но давлении 50,0 атм? Как отличаются среднеквадратичные скорости молекул газа при этих двух условиях? Насколько правдоподобным кажется вам собственный ответ?

Закон Дальтона

37. Над поверхностью воды собрали 1 л газообразного водорода при 10°С и давлении 1,053 атм. Давление насыщенных паров воды при этой температуре равно 0,0121 атм. Если затем отделить водород от воды и высушить его при постоянной температуре, то каким окажется теперь объем сухого водорода? Какой объем займут отделенные от водорода водяные пары, если они находятся при 100°С и давлении 0,0159 атм?
38. Ультрафиолетовое излучение Солнца превращает часть кислорода, O_2, в верхних слоях земной атмосферы в озон, O_3. Если образец кислорода при постоянных температуре и объеме облучается до тех пор, пока 5% O_2 не превратится в O_3, а исходное давление газа равно 0,526 атм, то каким окажется его давление после облучения?

Закон Грэхема

39. Анализ образца неизвестного газа показал, что он содержит только серу и кислород. Этот газ вытекает через маленькое отверстие в вакуум за 28,3 с, тогда как точно такое же количество молекул O_2 проходит через то же отверстие за 20,0 с. Определите молекулярную массу и формулу неизвестного газа.
40. За время, необходимое для вытекания через пористую мембрану 6 л диоксида углерода, через нее может эффундировать только 5 л неизвестного газа. Определите молекулярную массу этого газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

41. Чему равен молярный объем идеального газа при нормальных условиях (давление 1 атм и температура 273,15 К)? уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет правильнее описывать поведение реальных газов, чем объединенный закон состояния идеального газа. Вычислите, пользуясь этим уравнением, давление 1 моля O_2, занимающего объем, найденный вами при ответе на первый вопрос этой задачи для идеально-

го газа, при температуре 273,15 К. Определите относительное отклонение (в процентах) давлений, предсказываемых на основании уравнения Ван-дер-Ваальса и уравнения состояния идеального газа.

42. Вычислите при помощи уравнения Ван-дер-Ваальса молярный объем диоксида углерода при нормальных условиях. (*Указание.* Чтобы избежать решения кубического уравнения, воспользуйтесь методом последовательных приближений. Решите сначала уравнение Ван-дер-Ваальса относительно молярного объема $\bar{V}$, входящего в член $(\bar{V} - b)$, подставив в знаменатель члена $a/\bar{V}^2$ значение молярного объема идеального газа. Затем, если вас не удовлетворит полученное решение, повторите вычисления, подставив найденное решение в знаменатель члена $a/\bar{V}^2$, и продолжайте поступать так до тех пор, пока при последовательных циклах вычислений ваши ответы не перестанут отличаться друг от друга.)

ПОСЛЕСЛОВИЕ К ЗАКОНАМ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И АТОМИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Когда после нового открытия «уляжется пыль», слишком легко забывается, сколько возражений оно вызывало и сколько усилий потребовалось на их преодоление. Томас Томсон (1773–1852), профессор химии в университете Глазго, был тем человеком, к которому Джон Дальтон обратился за помощью для опубликования своей новой теории атомов. В 1830 г. Томсон издал «Историю химии» (см. [7] из списка литературы к гл. 6), которая представляет особый интерес, потому что многие участники атомистической революции в химии в тот период были еще живы, работали и являлись друзьями Томсона. В последней главе этой книги Томсон так описывает обстоятельства появления атомистической теории:

«В конце августа 1804 г. я провел один-два дня в Манчестере, где часто виделся с г-ном Дальтоном. Тогда он и объяснил мне свою точку зрения относительно состава веществ. Я записал все выдвинутые им аргументы... (За этим следует краткое изложение атомистической теории.)

Г-н Дальтон рассказал мне, что атомная теория созрела в его уме во время исследований, которые он проводил над маслородным газом [*этиленом*, C_2H_4] и углеродистым водородом [*метаном*, CH_4]; состав этих соединений в то время был еще не вполне ясен и окончательно установлен самим г-ном Дальтоном. Из его опытов следовало, что оба эти соединения состоят только из углерода и водорода. Кроме того, он нашел, что в расчете на одно и то же количество углерода углеродистый водород содержит точно вдвое большее количество водорода, чем маслородный газ. Это привело его к установлению численных отношений между составными частями двух указанных веществ и заставило рассматривать маслородный газ как соединение, образованное одним атомом углерода и одним атомом водорода, а углеродистый водород – как соединение, образованное од-

ним атомом углерода и двумя атомами водорода. Свои представления Дальтон затем применил к окиси углерода, воде, аммиаку и т. д., определив атомные веса кислорода, азота и т. д. из наилучших анализов, которыми в то время располагала химия. Можно представить, что в то время это было нелегкой задачей. Химия еще не располагала тогда ни одним анализом, который мог бы считаться достаточно надежным...

В третье издание моей «Системы химии», вышедшее в 1807 г., я включил краткое описание теории г-на Дальтона и таким образом познакомил с ней химический мир... Эти факты постепенно привлекли внимание химиков к взглядам г-на Дальтона. Однако некоторые из наших наиболее известных химиков очень неприязненно отнеслись к атомистической теории. Наиболее видным из них был сэр Гемфри Дэви. Осенью 1807 г. я имел с ним долгую беседу в Королевском институте в Лондоне, но не смог убедить его в правоте новой гипотезы. Несколькими днями позже мы обедали с ним в клубе Королевского общества, в Стрэнде. Там же находился и д-р Волластон. После обеда все члены клуба покинули столовую, за исключением д-ра Волластона, г-на Дэви и меня. Мы остались за чаем и просидели там около полутора часов, все время беседуя об атомистической теории. Д-р Волластон и я были ее последователями и пытались убедить Дэви в его неправоте, однако он не только не дал себя переубедить, но ушел еще более предубежденным против этой теории. Вскоре Дэви встретил г-на Дэвида Джилберта, бывшего президента Королевского общества, и развлекал его карикатурным описанием атомистической теории, которую он представил в столь смехотворном свете, что г-н Джилберт был поражен тем, как здравомыслящий человек и ученый может интересоваться подобным натромождением бессмыслиц... (Волластону в конце концов удалось убедить Джилберта в правоте атомистической теории после того, как он привел большое число химических доказательств.)

Г-н Джилберт поверил в правоту атомистической теории, и именно ему удалось убедить Дэви, что его прежняя позиция по этому вопросу была неправильной. Я не знаю, к каким аргументам он прибегал, но, видимо, они были очень убедительными, потому что с тех пор Дэви всемерно поддерживал атомистическую теорию. Единственным отступлением с его стороны было то, что он заменял термин Дальтона *атом* на *пропорциональное число*. Д-р Волластон употреблял в этом случае термин *эквивалент*. Эти замены преследовали цель избежать провозглашения любых теоретических выводов. Однако в действительности термины *пропорциональное число* и *эквивалент* менее удобны, чем термин *атом*, и до тех пор, пока мы не примем гипотезу Дальтона, что мельчайшими частицами всех тел являются *атомы*, неспособные к дальнейшему делению, и что образование химического соединения состоит в сочетании этих атомов друг с другом, мы не увидим того нового света, который атомистическая теория проливает на химию, и вернемся в своих представлениях к неясным временам Бергмана и Бертолле».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hildebrand J.*, An introduction to Molecular Kinetic Theory, Van Nostrand Reingold, New York, 1963.
2. *Hill T. L.*, Lectures on Matter and Equilibrium, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966. Особенно рекомендуются гл. 1–4 по агрегатным состояниям вещества, газам и межмолекулярным силам.
3. *Kauzman W.*, Kinetic Theory of Cases, W. A. Benjamin Menlo Park, Calif., 1966. Особенно рекомендуются гл. 1–2 по уравнениям состояния газов. В гл. 4 развивается обсуждение распределения молекул по скоростям, но она перегружена выкладками.

ГЛАВА

4

Введение в химическое равновесие (Произойдет ли химическая реакция?)

Словом, не гибнет ничто, что как-будто совсем погибает,
Так как природа всегда возрождает одно из другого
И ничему не дает без смерти другого родиться.

Лукреций (95–55 гг. до н.э.)
Лукреций (Тит Лукреций Кар),
О природе вещей.– М-Л.: Academia, 1936.

Важнейшие понятия

4-1. Самопроизвольно протекающие реакции.
4-2. Равновесие и константа равновесия. Скорость реакции. Прямая и обратная реакции.
4-3. Общее выражение для константы равновесия. Закон действия масс.
4-4. Применение констант равновесия. Кажущаяся константа равновесия Q и критерий самопроизвольного протекания реакций. Равновесные концентрации.
4-5. Размерность констант равновесия. K_p и K_c.
4-6. Равновесия газов с жидкими или твердыми фазами. Давление насыщенных паров.
4-7. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и катализатора.

В гл. 2 мы задавались главным образом вопросом: «Если данный набор веществ будет реагировать с образованием желаемых продуктов, сколько понадобится каждого вещества?» При этом нашим главным предположением было то, что вещество не может произвольно создаваться или уничтожаться и что атомы, вступающие в реакцию, обязательно должны войти в состав продуктов.

В этой главе мы задаем второй вопрос: «Произойдет ли реакция в конце концов?» Существует ли тенденция к протеканию данной реакции,

т.е. имеется ли у нее движущая сила? Другими словами, если подождать достаточно долгое время, обнаружится ли, что реагенты самопроизвольно превратились в продукты? Этот вопрос приводит к представлению о **самопроизвольно протекающих реакциях** и о **химическом равновесии.** Третий вопрос: «Произойдет ли реакция за достаточно короткое время?» относится к области химической кинетики, которая будет обсуждаться в гл. 22. Пока что мы удовлетворимся, если научимся предсказывать, в каком направлении будет самопроизвольно протекать химическая реакция, не принимая во внимание время ее протекания.

4-1. САМОПРОИЗВОЛЬНО ПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ

Химическая реакция, которая может произойти сама по себе за то или иное время, называется **самопроизвольной.** На открытом воздухе, а также в условиях, существующих в двигателе автомобиля, сгорание бензина представляет собой самопроизвольную реакцию

$$C_7H_{16} + 11O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$$

(Эта реакция экзотермическая, т.е. протекает с выделением тепла. В гл. 2 было указано, что она сопровождается большим отрицательным изменением энтальпии, $\Delta H = -4812$ кДж · моль$^{-1}$ в расчете на 1 моль гептана при 298 К. Выделяемое тепло заставляет образующиеся газы расширяться*, и давление этих расширяющихся газов приводит автомобиль в движение.) В отличие от этого обратная реакция при тех же условиях не является самопроизвольной

$$7CO_2 + 8H_2O \not\rightarrow C_7H_{16} + 11O_2$$

Действительно, никто всерьез не станет предлагать процесс получения бензина путем самопроизвольного соединения паров воды с диоксидом углерода.

Взрывы служат примерами быстрых, самопроизвольных реакций, однако не только такие быстрые реакции, как взрывы, протекают самопроизвольно. Очень важно ясно понимать отличие между скоростью реакции и самопроизвольностью ее протекания. Если смешать газообразные кислород и водород при комнатной температуре, они годами могут оставаться в смешанном состоянии без видимого протекания реакции. Тем не менее реакция образования воды

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

является подлинно самопроизвольной реакцией. Убедиться в этом можно, если инициировать данную реакцию спичкой или катализатором из сильно измельченной металлической платины.

---

* Следует также учесть, что в рассматриваемой реакции происходит увеличение числа молей продуктов по сравнению с числом молей реагентов, а это также является причиной расширения газов. — *Прим. перев.*

Этот пример показывает, почему химикам интересно знать, самопроизвольна ли каждая реакция, т. е. иметь представление о ее естественной тенденции к осуществлению. Если изучаемая химическая реакция является самопроизвольной, но медленной, можно попытаться ускорить ее протекание. Чаще всего для этого достаточно повысить температуру или подобрать катализатор. Действие катализаторов будет подробнее обсуждаться в гл. 22. Но вкратце уже сейчас можно определить катализатор как вещество, которое помогает самопроизвольной реакции протекать быстрее, обеспечивая ей более легкий путь. При достаточно высокой температуре бензин быстро горит в воздухе. Роль искры зажигания в автомобильном двигателе заключается в создании исходной высокой температуры. Выделяющееся в результате реакции тепло поддерживает высокую температуру, необходимую для дальнейшего протекания реакции. Но если подобрать подходящий катализатор, бензин будет соединяться с кислородом и при комнатной температуре, потому что в естественных условиях реакция между этими веществами является самопроизвольной, хотя и медленной. Однако никакой катализатор никогда не заставит соединяться диоксид углерода и воду с образованием бензина и кислорода при комнатной температуре и умеренных давлениях, и только невежественный химик потратит время на поиски такого катализатора. Короче говоря, понимание различия между самопроизвольными и несамопроизвольными реакциями помогает химику увидеть границы возможного. Если реакция возможна, но пока еще не найден путь ее осуществления, целесообразно заниматься поисками таких путей. Если же процесс принципиально невозможен, не следует тратить на него время.

4-2. РАВНОВЕСИЕ И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Скорость протекания реакции обычно зависит от концентрации реагирующих веществ. Это понятно из общих соображений, поскольку реакции осуществляются в результате столкновений между молекулами, а чем больше молекул находится в единице объема, тем чаще между ними происходят столкновения.

Промышленная фиксация атмосферного азота играет очень важную роль в получении сельскохозяйственных удобрений (и взрывчатых веществ). Одна из стадий фиксации азота, происходящая в присутствии катализатора, описывается уравнением

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \qquad (4\text{-}1)$$

Если бы эта реакция происходила просто в результате столкновения 1 молекулы N_2 с 1 молекулой O_2, то следовало бы ожидать, что частота столкновений (и, следовательно, скорость реакции) пропорциональна концентрациям N_2 и O_2:

$$\text{Скорость образования NO} \sim [N_2][O_2]$$

или

$$R_1 = k_1 [N_2] [O_2] \tag{4-2}$$

Коэффициент пропорциональности k_1 называется **константой скорости прямой реакции,** а выражения в квадратных скобках $[N_2]$ и $[O_2]$ означают молярные концентрации в молях на литр. Константа скорости, которую мы будем подробнее обсуждать в гл. 22, обычно изменяется с температурой. Большинство реакций ускоряется при повышении температуры, т.е. k_1 становится больше при повышенных температурах. Однако k_1 не зависит от концентраций присутствующих газов кислорода и азота. Вся концентрационная зависимость скорости прямой реакции R_1 определяется только сомножителями $[N_2]$ и $[O_2]$. Если эта реакция начнет быстро протекать в закрытом сосуде с большими исходными концентрациями обоих газов, то по мере расходования N_2 и O_2 прямая реакция постепенно замедляется. Скорость реакции снижается, потому что по мере уменьшения числа молекул N_2 и O_2 в сосуде частота столкновений между ними все время уменьшается.

Одновременно с прямой реакцией должна происходить и обратная реакция. Если эта реакция осуществляется в результате столкновений между двумя молекулами NO с образованием 1 молекулы каждого из исходных газов:

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 \tag{4-3}$$

то ее скорость опять-таки должна быть пропорциональна концентрации каждой из сталкивающихся молекул. Поскольку сталкивающиеся молекулы принадлежат одному и тому же веществу, NO, скорость реакции (4-3) должна быть пропорциональна квадрату концентрации NO:

$$\text{Скорость распада молекул NO} \sim [NO] [NO]$$

или

$$R_2 = k_2 [NO]^2 \tag{4-4}$$

где R_2 скорость обратной реакции, а k_2 – константа скорости обратной реакции. Если в начале эксперимента в реакционной системе имеется небольшое число молекул NO, эта реакция начинает осуществляться с ничтожно малой скоростью. Однако по мере накопления NO в результате протекания прямой реакции скорость распада молекул NO в результате обратной реакции постепенно возрастает. Таким образом, по мере того, как скорость прямой реакции R_1 уменьшается, скорость обратной реакции R_2, наоборот, увеличивается. В конце концов настает такой момент, при котором скорости прямой и обратной реакций уравниваются:

$$R_1 = R_2$$

$$[N_2] [O_2] k_1 = k_2 [NO]^2 \tag{4-5}$$

Такое состояние называется **равновесием.** Если бы мы имели возможность следить за концентрациями всех трех газов, N_2, O_2 и NO, то обнаружилось бы, что состав реакционной смеси достиг равновесного состояния и больше не изменяется во времени. Однако это вовсе не означает, что прямая и обратная реакции прекратились, просто они происходят теперь с одинаковыми скоростями. Другими словами, они достигли состояния равновесия и продолжают оставаться в нем.

Чтобы проиллюстрировать состояние равновесия, представим себе два больших аквариума для рыбок, соединенные широкой трубкой (рис. 4-1). Вначале в одном аквариуме находится 10 золотых рыбок, а в другом – 10 черных гуппий. Если достаточно долго наблюдать за бесцельно плавающими рыбками, обнаружится, что в каждом аквариуме находится в среднем по 5 рыбок каждого вида. Каждая рыбка имеет равные шансы проскользнуть через соединительную трубку в другой аквариум. Но до тех пор, пока в левом аквариуме находится больше золотых рыбок (рис. 4-1,*а*), существует бóльшая вероятность, что какая-нибудь золотая рыбка переплывет из левого аквариума в правый, чем наоборот. Точно так же, пока число гуппий в правом аквариуме превосходит их число в левом аквариуме, будет наблюдаться результирующий переход гуппий в левый аквариум, хотя там нет ничего такого, что могло бы привлечь гуппий. Таким образом, скорость перехода гуппий из аквариума пропорциональна имеющейся в нем концентрации гуппий; то же самое можно сказать и относительно золотых рыбок.

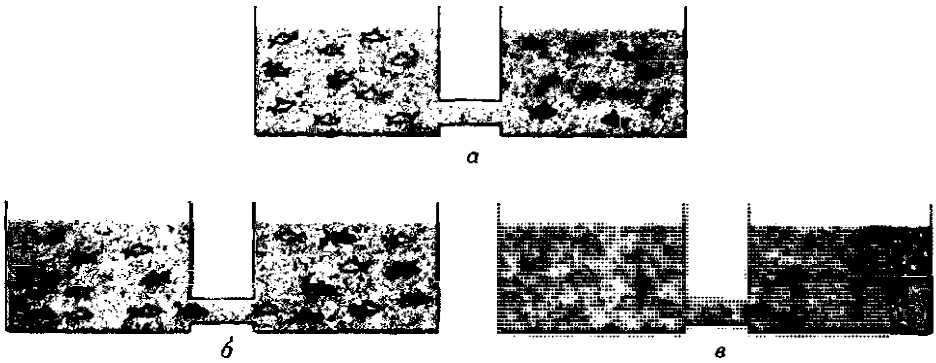


Рис. 4-1. Иллюстрация динамического равновесия: два аквариума с рыбками, соединенные широкой трубкой.
а – начало эксперимента: в левом аквариуме находится 10 золотых рыбок, а в правом – 10 гуппий;
б – равновесное состояние: в каждом аквариуме находится по 5 рыбок каждого вида;
в – наблюдение за отдельной рыбкой (одна гуппия среди золотых рыбок); опыт показывает, что гуппия проводит половину времени в одном аквариуме и половину – в другом.
Равновесие в случае *б* является динамическим – это усредненное состояние, а не статическое. Рыбки не перестают переплывать из одного аквариума в другой, когда они равномерно распределены по аквариумам.

В состоянии равновесия (рис. 4-1,*б*) в каждом аквариуме находится в среднем по 5 гуппий и 5 золотых рыбок. Но это вовсе не означает, что там всегда находится по 5 конкретных рыбок каждого вида. Если 1 гуппия переплывет из левого аквариума в правый, то спустя некоторое время она же или другая гуппия вернется обратно. Таким образом, при равновесии рыбки не перестают плавать из одного аквариума в другой, можно лишь утверждать, что в среднем за некоторый интервал времени суммарное число гуппий и золотых рыбок в каждом аквариуме остается постоянным. Если бы мы поместили в каждый аквариум по 9 золотых рыбок и затем добавили к ним 1 гуппию, можно было бы убедиться, что в своем бесцельном плавании она проводит половину времени в одном аквариуме и половину в другом (рис. 4-1,*в*).

В рассмотренной выше реакции образования NO при равновесии существует постоянная концентрация молекул NO, но это не постоянно одни и те же молекулы NO. Отдельные молекулы NO вступают в реакцию, вновь образуя N_2 и O_2, между тем как другие молекулы реагентов сталкиваются между собой с образованием новых молекул NO. Как и в случае с рыбками, при равновесии прекращаются только изменения «поголовья», или концентрации.

Уравнение (4-1), описывающее условие равновесия в реакции образования NO, можно переписать в более удобном виде:

$$\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K_{\text{равн}} \qquad (4\text{-}6)$$

в котором отношение констант скоростей прямой и обратной реакций выражено через одну **константу равновесия** $K_{\text{равн}}$. Эта константа равновесия может изменяться при изменениях температуры, но она не зависит от концентраций реагентов и продуктов. Константа равновесия позволяет судить об отношении концентраций продуктов и реагентов при равновесии и является чрезвычайно важной величиной, позволяющей определять, будет ли самопроизвольно осуществляться желаемая реакция.

4-3. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Мы вывели выражение для константы равновесия реакции образования NO в предположении, будто нам известен механизм прямой и обратной реакций на молекулярном уровне. Если бы реакция образования NO осуществлялась в результате простого столкновения двух молекул, такой вывод был бы совершенно правилен. Но подлинный механизм рассматриваемой реакции значительно сложнее. И все же, к счастью для химиков, чтобы получить правильное выражение константы равновесия, нет необходимости знать настоящий механизм реакции. При записи выражения для константы равновесия всегда достаточно знать лишь полное уравнение реакции, даже если выражение для скорости прямой и обратной реакций на-

много сложнее, чем можно предположить по полному уравнению реакции. (Это будет продемонстрировано в гл. 16.) В нашем примере с NO прямая реакция в действительности осуществляется посредством нескольких сложных цепных стадий. Обратная реакция также протекает через ряд соответствующих постадийных реакций, и поэтому в окончательном отношении концентраций, которое даст выражение для константы равновесия, все концентрации, относящиеся к промежуточным стадиям прямой и обратной реакций, взаимно сокращаются. Поэтому подробности механизма реакций ускользают из окончательного выражения для константы равновесия и не сказываются на расчетах, основанных на ее использовании.

Произвольную химическую реакцию можно описать уравнением общего вида:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad (4\text{-}7)$$

В этом уравнении A и B – реагенты, C и D – продукты, а коэффициенты a, b, c и d указывают число молей каждого вещества в полном химическом уравнении; двойная стрелка означает состояние равновесия. Хотя в уравнение (4-7) включены только два реагента и два продукта, в принципе их число может быть произвольным. Константа равновесия этой реакции описывается выражением

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (4\text{-}8)$$

Она представляет собой отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов, каждая из которых находится в степени, равной числу молей соответствующего вещества в полном уравнении реакции. Поскольку выражение (4-8) основано на учете количества реагентов и продуктов в состоянии равновесия, оно является математической записью так называемого **закона действия масс.**

Пример 1

Запишите выражение для константы равновесия реакции

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Решение

Константа равновесия определяется выражением

$$K_{\text{равн}} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Поскольку все четыре вещества, участвующие в этой реакции, имеют в ее полном уравнении коэффициенты 1, их концентрации входят в выражение для константы равновесия в первой степени.

Пример 2

Составьте выражение для константы равновесия реакции образования воды из газообразных водорода и кислорода. Уравнение реакции:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

Решение

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\,[O_2]}$$

Поскольку в уравнении реакции участвует по 2 моля водорода и воды, их концентрации входят в выражение для константы равновесия во второй степени.

Пример 3

Составьте выражение для константы равновесия разложения воды на водород и кислород. Уравнение реакции:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

Решение

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2}$$

Здесь следует обратить внимание на важное обстоятельство. Последняя реакция является обратной по отношению к рассматриваемой в примере 2, и выражение для константы равновесия получается обратным к выражению для константы равновесия обратной реакции. *Если обратить полное уравнение химической реакции, то следует обратить и выражение для ее константы равновесия*, поскольку то, что вначале считалось реагентами, теперь стало продуктами, и наоборот.

Пример 4

Разложение воды столь же правильно описывать уравнением:

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Какое выражение для константы равновесия получается в этом случае?

Решение

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H_2]\,[O_2]^{1/2}}{[H_2O]}$$

Отметим, что если уравнение реакции из примера 3 разделить на 2, получив при этом уравнение из примера 4, то новая константа равновесия оказывается равной квадратному корню из прежней, т.е. представляет собой прежнюю $K_{\text{равн}}$ в степени $^1/_2$. Аналогично если уравнение реакции удваивается, то при этом следует возвести в квадрат прежнюю $K_{\text{равн}}$. Вообще говоря, всегда можно умножить все коэффициенты полного уравнения химической реакции на произвольное положительное или отрицательное число n, и уравнение реакции при этом не нарушится. (Умножение всех коэффициентов химического уравнения на -1 формально эквивалентно записи этого уравнения в обратном порядке. Чтобы убедиться в этом, составьте какое-нибудь простое химическое уравнение и проделайте эту процедуру.) Но *если все коэффициенты уравнения умножены на число n, то новое выражение для константы равновесия должно быть равно n-й степени прежнего выражения.* Следовательно, пользуясь выражением для константы равновесия, необходимо ясно представлять себе соответствующее уравнение химической реакции.

Пример 5

Реакция образования или разложения аммиака может быть описана множеством способов.

а) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

б) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$

в) $\frac{1}{3}N_2 + H_2 \rightleftarrows \frac{2}{3}NH_3$

г) $NH_3 \rightleftarrows \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$

(Каждое из этих уравнений может иметь преимущества перед другими в зависимости от того, интересуемся ли мы азотом, аммиаком, водородом или диссоциацией аммиака.) Составьте выражения для константы равновесия применительно к каждому уравнению и установите взаимосвязь между ними.

Решение

$$\text{а) } K_а = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \qquad \text{в) } K_в = \frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/3}[H_2]}$$

$$\text{б) } K_б = \frac{[NH_3]}{[N]^{1/2}[H_2]^{3/2}} \qquad \text{г) } K_г = \frac{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}}{[NH_3]}$$

$$K_а = K_б^2 = K_в^3 = K_г^{-2} = \frac{1}{K_г^2}$$

Отметим, что в выражениях для констант равновесий вполне приемлемы нецелочисленные показатели степеней концентраций.

4-4. ПРИМЕНЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Константы равновесия используются главным образом для решения двух вопросов:

1) они позволяют установить, должна ли самопроизвольно протекать реакция при определенных условиях;

2) с их помощью можно вычислять концентрации реагентов и продуктов реакции, после того как она достигнет состояния равновесия.

Проиллюстрируем, как используются в этих целях константы равновесия, а также тот факт, что константа равновесия действительно является постоянной величиной, воспользовавшись экспериментальными данными для одной из наиболее исследованных реакций, а именно для реакции между водородом и иодом с образованием иодистого водорода

$$H_2(г.) + I_2(г.) \rightleftarrows 2HI(г.) \qquad (4\text{-}9)$$

Если смешать водород с иодом в закрытом сосуде и наблюдать за происходящей там реакцией, постепенное исчезновение фиолетовой окраски паров иода будет свидетельствовать о том, что иод расходуется в реакции. Эта реакция впервые исследовалась немецким химиком Максом Боденштейном в 1893 г. В табл. 4-1 приведены экспериментальные данные, полученные Боденштейном. Эти данные помещены в трех первых колонках таблицы; в четвертой колонке указано простое отношение концентраций продуктов и реагентов вида $[HI]/[H_2][I_2]$, чтобы проверить, не является ли постоянным это отношение. Как мы видим, оно не постоянно, а при уменьшении концентрации водорода и увеличении концентрации иода изменяется от 2,60 до значений, меньших 1. Согласно закону действия масс (см. разд. 4-3), выражение для константы равновесия должно включать квадрат концентрации [HI], поскольку в уравнении реакции на каждый моль H_2 и I_2 приходятся 2 моля HI. Данные, приведенные в пятой колонке таблицы, показывают, что отношение $[HI]^2/[H_2][I_2]$ действительно остается постоянным* с точностью около 3%. Следовательно, это отношение действительно представляет собой константу равновесия, и среднее значение $K_{равн}$ для шести указанных экспериментальных условий составляет 50,53.

При помощи константы равновесия можно установить, пойдет ли реакция в данных конкретных условиях самопроизвольно в прямом либо в обратном направлении. Отношение концентраций продуктов к концентрациям реагентов, аналогичное константе равновесия по форме, но не обязательно относящееся к равновесным условиям, называется **кажущейся константой равновесия,** Q:

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{(не обязательно при равновесии)} \qquad (4\text{-}10)$$

* Мы приводим подлинные данные Боденштейна. Современные данные могут оказаться точнее, с меньшими отклонениями $K_{равн}$. Среднее отклонение – это среднее отклонение вычисленных значений $K_{равн}$ от среднего значения $K_{равн}$.

Таблица 4-1

Экспериментальные данные измерения равновесных концентраций реакции

$$H_2(г.) + I_2(г.) \rightleftarrows 2HI(г.)$$

Экспериментальные данные			Результаты вычислений		
$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$\frac{[HI]}{[H_2][I_2]}$	$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_{равн}$	отклонения от среднего $K_{равн}$
18,14	0,41	19,38	2,60	50,50	− 0,03
10,96	1,89	32,61	1,57	51,34	+ 0,81
4,57	8,69	46,28	1,16	53,93	+3,40
2,23	23,95	51,30	0,96	49,27	−1,26
0,86	67,90	53,40	0,91	48,83	−1,70
0,65	87,29	52,92	0,93	49,35	−1,18
				6) 303,22	6) 8,28
				50,53	1,38

Среднее значение $K_{равн} = 50,53$

Среднее отклонение $\frac{1,38}{50,53} \cdot 100 = 2,7\%$

Примечание. Реакция проводится при 448°С в бане из серных паров при постоянной температуре. Концентрации выражены в молях на литр и умножены на 10^3 (т. е. первое значение концентрации водорода равно $18,14 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$).

Если в наличии имеется больше молекул реагентов, чем должно быть при равновесии, то повышенные значения концентраций в знаменателе приводят к тому, что кажущаяся константа равновесия Q оказывается меньше $K_{равн}$. В этом случае реакция самопроизвольно пойдет в прямом направлении, чтобы образовалось больше продуктов. Однако если условия эксперимента таковы, что кажущаяся константа равновесия Q больше $K_{равн}$, то это значит, что в наличии имеется большее число молекул продуктов, чем должно быть при равновесии, и самопроизвольно начнет осуществляться обратная реакция. Следовательно, сопоставление реального соотношения концентраций, или кажущейся константы равновесия, с истинной константой равновесия позволяет предсказывать, в каком направлении самопроизвольно пойдет реакция при заданных условиях эксперимента:

$Q < K_{равн}$ самопроизвольно протекает прямая реакция (4-11)

$Q > K_{равн}$ самопроизвольно протекает обратная реакция

$Q = K_{равн}$ реагенты и продукты находятся в равновесии

Пример 6

В колбу объемом 1 л помещено по $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ моля газообразных водорода и иода, а также $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моля HI при 448°C. Образуется ли в колбе дополнительное количество HI?

Решение

Кажущаяся константа равновесия при указанных условиях равна

$$Q = \frac{(2{,}0 \cdot 10^{-3})^2}{(1{,}0 \cdot 10^{-2})^2} = 0{,}040$$

Это значение меньше равновесного 50,53, приведенного в табл. 4-1, а значит, в реакционной смеси имеется избыток реагентов. Следовательно, для достижения равновесия должно образоваться дополнительное количество HI.

Пример 7

Если в реакционной смеси имеется только по $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моля водорода и иода и по-прежнему $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моля HI, будет ли самопроизвольно образовываться дополнительное количество HI?

Решение

Нетрудно убедиться, что кажущаяся константа равновесия теперь принимает значение 4,0. Поскольку это все еще меньше, чем $K_{\text{равн}}$, и в данном случае будет самопроизвольно протекать прямая реакция.

Пример 8

Если условия примера 7 изменить таким образом, чтобы концентрация HI повысилась до $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, что произойдет с реакцией?

Решение

Кажущаяся константа равновесия Q теперь равна 400. Это больше, чем $K_{\text{равн}}$. В наличии имеется слишком много молекул продукта и слишком мало молекул реагентов, чтобы соблюдалось равновесие. Поэтому обратная реакция должна протекать быстрее, чем прямая. Равновесие может быть достигнуто только при условии, что некоторое количество HI превратится в H_2 и I_2, значит, самопроизвольно будет протекать обратная реакция.

Пример 9

Если условия примера 7 изменить таким образом, чтобы концентрация HI была равна $7{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$, в каком направлении будет самопроизвольно протекать реакция?

Решение

При указанных условиях

$$Q = \frac{(7{,}1 \cdot 10^{-3})^2}{(1{,}0 \cdot 10^{-3})^2} = 50{,}4 = K_{\text{равн}}$$

Поскольку в данном случае $Q = K_{\text{равн}}$ (в пределах точности данных), описываемая система должна находиться в состоянии равновесия, и самопроизвольно не будет протекать ни прямая, ни обратная реакция. (Разумеется, на молекулярном уровне обе реакции продолжают протекать, но они точно сбалансированы и их результаты взаимно компенсируются.)

Второе применение константы равновесия связано с вычислением концентраций реагентов и продуктов в условиях равновесия.

Пример 10

Если в колбу объемом 1 л помещено по $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моля водорода и иода при 448°С, какое количество HI будет иметься в ней, когда газовая смесь достигнет состояния равновесия?

Решение

Выражение для $K_{\text{равн}}$ можно использовать как обычное алгебраическое уравнение, из которого нетрудно найти концентрацию HI:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{(1{,}0 \cdot 10^{-3})^2} = K_{\text{равн}} = 50{,}53$$

$$[\text{HI}]^2 = 50{,}53 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{HI}] = 7{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Можно убедиться, что в примере 7 концентрация HI меньше этого равновесного значения, в примере 8 – больше него, а в примере 9 – точно равна ему.

Пример 11

В колбу объемом 5,0 л помещено 0,10 моля иодистого водорода при 448°С. Сколько водорода и иода окажется в колбе, когда ее содержимое придет в состояние равновесия?

Решение

Согласно стехиометрии рассматриваемой реакции, концентрации H_2 и I_2 одинаковы. В расчете на каждый моль H_2 и I_2 должно произойти разложение 2 молей HI. Пусть число молей H_2 или I_2 в 1 л равновесной смеси равно y. Исходная концентрация HI до начала диссоциации равна

$$[\text{HI}]_0 = \frac{0{,}10 \text{ моля}}{5{,}0 \text{ л}} = 0{,}020 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Запишем сначала полное уравнение реакции, а затем составим таблицу концентраций (моль · $л^{-1}$) реагентов и продуктов в исходный момент и в состоянии равновесия:

	H_2	I_2	$\rightleftharpoons 2HI$
Начальные концентрации:	0	0	0,020
Равновесные концентрации:	y	y	$0,020 - 2y$

Исходная концентрация HI, равная 0,020 моль · л $^{-1}$, уменьшилась на $2y$ при образовании y молей каждого из газов H_2 и I_2. Подстановка этих концентраций в выражение для константы равновесия дает

$$50,53 = \frac{(0,020 - 2y)^2}{y^2}$$

Теперь следует извлечь квадратный корень из левой и правой частей этого равенства:

$$7,11 = \frac{0,020 - 2y}{y}$$

Отсюда получим

$$9,11y = 0,020$$

и окончательно

$$y = 0,0022 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

В колбе объемом 5 л в состоянии равновесия должно находиться $5 \cdot 0,0022 = 0,011$ моля H_2 и столько же I_2 и, следовательно, в ней останется $(0,020 - 0,0044) \cdot 5 = 0,080$ моля HI, так что доля HI, продиссоциировавшего при равновесии, равна

$$\frac{2y}{[HI]_0} = \frac{0,0044}{0,020} = 0,22 \text{ (или } 22\%\text{-ная диссоциация)}$$

Не во всех случаях удается, как мы это сделали выше, извлечь корень и тем самым упростить решение задачи, но искусство решения задач как раз и заключается в том, чтобы находить всевозможные упрощения и пользоваться ими. Часто удается сообразить, какие величины малы по сравнению с другими и могут поэтому быть отброшены, однако такая интуиция вырабатывается только при наличии большой практики и на основе глубокого понимания химической сути рассматриваемых явлений. Следует постоянно иметь в виду, что рассматриваемые задачи являются химическими, а не чисто математическими.

Пример 12

Если в колбу объемом 5,00 л помещено 0,0050 моля газообразного водорода и 0,0100 моля газообразного иода при 448 °С, сколько HI будет находиться в ней в состоянии равновесия?

Решение

Исходные концентрации H_2 и I_2 равны

$$[H_2]_0 = \frac{0{,}00500 \text{ моля}}{5{,}00 \text{ л}} = 0{,}00100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[I_2]_0 = \frac{0{,}0100 \text{ моля}}{5{,}00 \text{ л}} = 0{,}00200 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Пусть теперь y означает число молей H_2 или I_2, прореагировавших при равновесии; тогда, указывая концентрации (моль $\cdot$ л $^{-1}$), запишем:

	H_2	+ I_2	$\rightleftarrows 2HI$
Исходные концентрации:	0,00100	0,00200	0,0
Равновесные концентрации:	$0{,}00100 - y$	$0{,}00200 - y$	$2y$

Подстановка этих концентраций в выражение для константы равновесия дает

$$50{,}53 = \frac{(2y)^2}{(0{,}00100 - y)(0{,}00200 - y)}$$

В данном случае мы лишены возможности извлечь квадратный корень из этого равенства, поскольку исходные концентрации H_2 и I_2 неодинаковы. Вместо этого мы сведем полученное равенство к квадратному уравнению

$$46{,}53y^2 - 0{,}1516y + 1{,}011 \cdot 10^{-4} = 0$$

Квадратное уравнение общего вида $ay + by + c = 0$ имеет два решения, определяемые формулой

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

В рассматриваемой задаче имеем

$$y = \frac{0{,}1516 \pm \sqrt{0{,}02298 - 0{,}01881}}{93{,}06}$$

откуда

$$y = 2{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ и } 0{,}935 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Первое из этих двух решений физически невозможно, поскольку оно показывает, что в реакцию вступает большее количество H_2, чем имелось вначале. Второе решение дает правильный ответ: $y = 0{,}935 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$. Таким образом, равновесные концентрации должны быть такими:

$$[H_2] = 0{,}00100 - 0{,}000935 = 0{,}065 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[I_2] = 0{,}00200 - 0{,}000935 = 1{,}065 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[HI] = 2(0{,}935 \cdot 10^{-3}) = 1{,}87 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

4.5. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАЗМЕРНОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Мы уже знаем, что химический символ вещества в квадратных скобках, например $[N_2]$, означает его концентрацию, которая чаще всего, хотя и не всегда, выражена в молях на литр. Концентрации, выраженные в этих единицах, часто обозначаются символом c, например c_{N_2} означает концентрацию N_2 в молях на литр. Если концентрации измеряются в молярных единицах, константа равновесия обозначается K_c.

Но сама константа равновесия, с определением которой мы познакомились выше, может иметь свою размерность, т.е. измеряться в тех или иных единицах. В примере 1 $K_{равн}$ представляет собой безразмерную величину, поскольку в ее выражении и числитель и знаменатель имеют одинаковые единицы (моль$^2 \cdot$ л$^{-2}$), которые взаимно сокращаются. В примере 2 $K_{равн}$ имеет размерность моль$^{-1} \cdot$ л, поскольку в числитель выражения для константы равновесия входит квадрат концентрации, а в знаменатель – концентрация в третьей степени. В примере 3 размерность $K_{равн}$ обратная (моль $\cdot$ л$^{-1}$). Размерность константы равновесия в примере 4 (моль$^{1/2} \cdot$ л$^{-1/2}$) может вызвать недоумение, но в ней нет ничего неверного.

Пример 13

Укажите размерности констант равновесия для четырех реакций, рассматриваемых в примере 5.

Решение

Константа	Размерность
$K_а$	моль$^{-2} \cdot$ л^2
$K_б$	моль$^{-1} \cdot$ л
$K_в$	моль$^{-2/3} \cdot$ л$^{2/3}$
$K_г$	моль $\cdot$ л$^{-1}$

Вопрос о размерности константы равновесия приобретает большое значение, если учесть, что концентрации могут измеряться не только в молях на литр. Имея дело с газовыми смесями, удобнее вместо их концентраций указывать парциальные давления составляющих газов (в атмосферах); в этом случае константу равновесия обозначают K_p. Поскольку численные значения K_c и K_p, вообще говоря, должны различаться, следует точно знать, в каких единицах выражается применяемая в каждом конкретном случае численная константа равновесия.

Пример 14

Одной из стадий промышленного синтеза серной кислоты является реакция диоксида серы и кислорода с образованием триоксида серы

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

При 1000 К константа равновесия этой реакции $K_p = 3{,}50$ атм$^{-1}$. Если полное давление в реакционной камере равно 1,00 атм, а парциальное давление неизрасходованного O_2 при равновесии равно 0,10 атм, то каково отношение концентраций продукта SO_3 и реагента SO_2?

Решение

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}} \quad (p_j \text{ - парциальное давление } j\text{-го вещества})$$

$$\text{Отношение концентраций} = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} = \sqrt{K_p \cdot p_{O_2}} = \sqrt{3{,}50 \cdot 0{,}10} = 0{,}59$$

Равновесная смесь содержит 0,59 моля SO_3 на каждый моль SO_2.

Пользуясь уравнением состояния идеального газа, можно перейти от атмосфер к молярным концентрациям (моль · л$^{-1}$) и, следовательно, от K_p к K_c. Действительно, из уравнения

$$PV = nRT \tag{3-8}$$

находим

$$P = \frac{n}{V}RT = cRT \tag{4-12}$$

Обратимся теперь к приведенному выше уравнению химической реакции общего вида

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \tag{4-7}$$

Если обозначить символом Δn (читается «дельта эн») прирост числа молей газа в результате реакции, то

$$\Delta n = c + d - a - b \tag{4-13}$$

Выражение для константы равновесия этой реакции через парциальные давления имеет вид

$$K_p = \frac{p^c_C p^d_D}{p^a_A p^b_B} \tag{4-14}$$

Применяя к каждому газовому компоненту уравнение состояния идеального газа, можно перейти от этого выражения к выражению для K_c

$$K_p = \frac{(cRT)^c (cRT)^d}{(cRT)^a (cRT)^b} = \frac{c^c c^d}{c^a c^b}(RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^{\Delta n} \tag{4-15}$$

[В выражении (4-15) символ c используется в двух смыслах: во-первых, им обозначается молярная концентрация веществ (моль · л$^{-1}$), а во-вторых, – число молей вещества С.]

Пример 15

Определите численное значение константы K_c для реакции, обсуждавшейся в примере 14.

Решение

Поскольку в рассматриваемой реакции из 3 молей газов-реагентов получается только 2 моля газа-продукта, $\Delta n = -1$. Следовательно, при 1000 К

$$K_p = 3{,}50 \text{ атм}^{-1} = K_c (RT)^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot RT = 3{,}50 \text{ атм}^{-1} \cdot 0{,}08205 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 100 \text{ К} =$$

$$= 287 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$$

Хотя численные значения констант равновесия, выраженных в разных единицах, могут не совпадать, они характеризуют одну и ту же физическую ситуацию.

Пример 16

Выразите концентрацию кислорода в примере 14 в молях на литр. Решите для этого пример 14 снова, пользуясь значением K_c из примера 15.

Решение

$$K_c = \frac{c_{SO_3}^2}{c_{SO_2}^2 c_{O_2}} = 287 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$$

$$c_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{0{,}10 \text{ атм}}{82{,}05 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}00122 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$\text{Отношение концентраций} = \frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2}} = \sqrt{K_c \cdot c_{O_2}} = \sqrt{287 \cdot 0{,}00122} = 0{,}59$$

Мы получили точно такое же отношение концентраций SO_3 и SO_2, какое было найдено при использовании парциальных давлений в атмосферах. Выбор единиц измерения концентраций является лишь вопросом удобства.

4-6. РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВ С ЖИДКИМИ ИЛИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

Все примеры, рассмотренные до сих пор, включали вещества только в одном физическом состоянии – газовом и, таким образом, являются примерами **гомогенного равновесия.** Равновесия, в которых принимают участие

вещества в двух или нескольких физических состояниях (например, газ с жидкостью или твердым веществом), называются **гетерогенными равновесиями.** Посмотрим, как влияет на константу равновесия наличие одного или нескольких реагентов или продуктов в твердом либо жидком состоянии.

Если в равновесной системе присутствует какое-либо чистое твердое либо жидкое вещество, то его количество не должно влиять на равновесие. Концентрацию чистого твердого или жидкого вещества можно считать постоянной, поэтому в выражении для константы равновесия все такие постоянные члены удобно перенести в левую часть и включить в саму константу равновесия. В качестве примера рассмотрим разложение известняка (карбоната кальция, $CaCO_3$) на негашеную известь (оксид кальция, CaO) и диоксид углерода, CO_2:

$$CaCO_3\,(\text{тв.}) \rightleftarrows CaO\,(\text{тв.}) + CO_2\,(\text{г.})$$

Простейшее выражение для константы равновесия этой реакции

$$K'_{\text{равн}} = \frac{[CaO\,(\text{тв.})]\,[CO_2\,(\text{г.})]}{[CaCO_3\,(\text{тв.})]}$$

До тех пор пока твердые известняк и негашеная известь находятся в контакте с газом, их влияние на равновесие не изменяется. Следовательно, члены $CaCO_3$ и CaO в выражении для константы равновесия остаются постоянными и могут быть включены в $K'_{\text{равн}}$. При этом получается новое выражение:

$$K_{\text{равн}} = K'_{\text{равн}} \frac{[CaCO_3\,(\text{тв.})]}{[CaO\,(\text{тв.})]} = [CO_2\,(\text{г.})]$$

Такая форма выражения константы равновесия указывает, что при заданной температуре концентрация газообразного диоксида углерода над известняком и негашеной известью представляет собой постоянную величину. (Сказанное верно лишь в том случае, если в наличии имеются *оба* твердых вещества.) Измеряя концентрацию газа в атмосферах, получим

$$K_p = p_{CO_2}$$

и экспериментальное значение этой константы при 800°С равно 0,236.

Чтобы выяснить смысл сказанного, представим себе цилиндр, в который помещены $CaCO_3$ и CaO. Цилиндр снабжен подвижным поршнем, как показано на рис. 4-2. Если поршень закреплен в одном положении, то при температуре 800°С $CaCO_3$ будет разлагаться до тех пор, пока давление CO_2 над поверхностью твердых веществ в цилиндре не достигнет

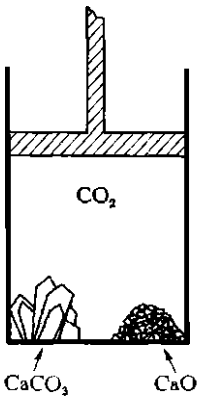


Рис. 4-2. Твердые $CaCO_3$ и CaO помещены в цилиндр с подвижным поршнем, который вначале прижат к поверхности твердых веществ, чтобы в цилиндре не оставалось посторонних газов. При равновесии разлагается такое количество $CaCO_3$, что давление газообразного CO_2 над поверхностью твердых фаз принимает постоянное значение, зависящее от температуры, но не от того, какое количество твердых веществ имеется в наличии.

0,236 атм. Если попытаться снизить давление, поднимая поршень, произойдет дополнительное разложение $CaCO_3$, пока давление CO_2 в цилиндре не достигнет 0,236. И наоборот, если попытаться, опустив поршень, повысить давление в цилиндре, часть газа CO_2 прореагирует с CaO и превратится в $CaCO_3$, в результате чего имеющееся количество газа CO_2 будет уменьшаться до тех пор, пока его давление снова не достигнет 0,236 атм. Единственный способ добиться повышения p_{CO_2} заключается в повышении температуры, в результате чего значение K_p достигнет 1 атм при 894°C и 1,04 атм при 900°C.

Еще более простым примером является испарение какой-либо жидкости, например воды

$$H_2O\,(ж.) \rightleftarrows H_2O\,(г.)$$

Этот процесс может формально рассматриваться как химическая реакция, хотя он не сопровождается разрывом химических связей в молекулах или образованием новых химических связей. Представим себе, что показанный на рис. 4-2 цилиндр вместо $CaCO_3$ и CaO наполовину заполнен водой и что вначале поршень приведен в соприкосновение с поверхностью воды. Если поднять поршень на некоторую высоту, жидкость в цилиндре будет испаряться, но только до тех пор, пока давление паров воды не достигнет постоянного значения, зависящего только от температуры. Оно называется **равновесным давлением насыщенных паров** воды при данной температуре. При 25°C давление насыщенных паров воды равно 0,0313 атм. При 100°C давление насыщенных паров воды достигает 1 атм, и, как мы узнаем из гл. 18, этим и определяется нормальная температура кипения воды. Давление водяных паров над поверхностью жидкой воды в цилиндре не зависит от толщины слоя воды в нем; единственным условием существования насыщенных паров (т. е. равновесия в системе жидкая вода - пары воды) является наличие любого количества воды, способного испаряться, чтобы

восстановить возможное уменьшение водяных паров. Лишь в том случае, когда поршень поднят слишком высоко и в цилиндре не останется жидкой воды, давление водяных паров в нем сможет опуститься ниже значения 0,0313 атм (если цилиндр находится при температуре 25°С). Теперь несколько опустим поршень. При этом часть паров конденсируется, чтобы давление в цилиндре приняло прежнее постоянное значение 0,0313 атм. И лишь после того, как весь пар в нем конденсируется и поршень коснется поверхности воды, давление в цилиндре можно будет поднять выше 0,0313 атм.

Формальное рассмотрение процесса испарения воды как химического равновесия приводит к такому выражению для константы равновесия:

$$K'_{\text{равн}} = \frac{[H_2O\,(\text{г.})]}{[H_2O\,(\text{ж.})]}$$

Поскольку $[H_2O\,(\text{ж.})]$ – постоянная величина (до тех пор пока в наличии имеется жидкая вода), можно включить ее в константу равновесия. Таким образом, мы приходим к выражению

$$K_{\text{равн}} = K'_{\text{равн}}[H_2O\,(\text{ж.})] = [H_2O\,(\text{г.})]$$

При измерении концентрации в единицах давления получим

$$K_p = p_{H_2O(\text{г.})}$$

С практической точки зрения все сказанное выше означает, что концентрации чистых жидкостей и твердых веществ просто исключаются из выражений для констант равновесия. (Однако они входят неявным образом в $K_{\text{равн}}$.)

Пример 17

Если описанная в разд. 4-4 реакция с иодистым водородом проводится при комнатной температуре, вместо газообразного иода в ней принимает участие твердый иод в виде темно-пурпурных кристаллов. Какой вид имеет при этом выражение для константы равновесия и зависит ли равновесие от имеющегося количества кристаллов иода?

Решение

Описываемая реакция протекает по уравнению

$$H_2\,(\text{г.}) + I_2\,(\text{тв.}) \rightleftarrows 2HI\,(\text{г.})$$

и выражение для ее константы равновесия имеет вид

$$K_{\text{равн}} = \frac{[HI]^2}{[H_2]}$$

До тех пор пока в реакционной системе имеется любое количество кристаллов I_2(тв.), равновесие не изменяется.

Пример 18

Оксид олова(IV) реагирует с моноксидом углерода с образованием металлического олова и CO_2 по уравнению

$$SnO_2(тв.) + 2CO(г.) \rightleftarrows Sn(тв.) + 2CO_2(г.)$$

Каким выражением определяется константа равновесия этой реакции?

Решение

$$K_{равн} = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}$$

Пример 19

Найдите выражение для константы равновесия следующей реакции, одним из продуктов которой является жидкая вода:

$$CO_2(г.) + H_2(г.) \rightleftarrows CO(г.) + H_2O(ж.)$$

Какое выражение имеет константа равновесия этой реакции, если ее продуктом является парообразная вода?

Решение

Если продуктом реакции является H_2O(ж.), константа равновесия имеет выражение

$$K_{равн} = \frac{[CO]}{[CO_2][H_2]}$$

Если продуктом реакции является H_2O(г.), константа равновесия определяется выражением

$$K_{равн} = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

Последний пример показывает, что до тех пор, пока в наличии имеется жидкая вода, ее концентрация в газовой фазе остается все время постоянной и равной давлению насыщенных паров при данной температуре. Поэтому постоянный вклад парциального давления паров воды может быть включен в $K_{равн}$.

4-7. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ.

При равновесии прямая и обратная реакции точно компенсируют друг друга. Но насколько чувствительна эта компенсация к изменениям условий

реакции? Каким способом можно изменить состояние равновесия? Эти вопросы имеют большое практическое значение, если требуется, например, повысить выход полезного продукта реакции.

Выражение для константы равновесия, относящееся к определенным условиям проведения реакции, дает сведения об отношении концентраций продуктов к концентрациям реагентов в состоянии, когда прямая и обратная реакции взаимо скомпенсированы. На константу равновесия не влияют изменения концентраций реагентов и продуктов. Однако если имеется возможность непрерывно выводить продукты из реакционной смеси, то тем самым реагирующая система может постоянно удерживаться в неравновесном, несбалансированном состоянии. В этих условиях возникает необходимость во все новых количествах реагентов и происходит непрерывное образование все новых количеств продуктов. Такой способ проведения реакции осуществим, если один из продуктов реакции может выделяться из реакционной системы в виде газа, конденсироваться или вымораживаться из газовой фазы в виде жидкости или твердого вещества, вымываться из газовой смеси потоком жидкости, в которой он обладает повышенной растворимостью, либо осаждаться из газа или раствора.

Например, карбид кальция, CaC_2, получают нагреванием твердой негашеной извести, CaO, и кокса, C, в электрической печи:

$$CaO\,(тв.) + 3C\,(тв.) \rightleftarrows CaC\,(тв.) + CO\,(г.)\uparrow$$

Эта реакция при 2000–3000 °C имеет константу равновесия, близкую к 1,00, но вследствие постоянного выделения и удаления из реакционной системы газообразного моноксида углерода оказывается смещенной в направлении образования карбида кальция. При промышленном получении белого пигмента диоксида титана проводится реакция между газообразными $TiCl_4$ и O_2

$$TiCl_4\,(г.) + O_2\,(г.) \rightleftarrows TiO_2\,(тв.)\downarrow + 2Cl_2\,(г.)$$

Продукт отделяется от реакционной газовой смеси в виде тонкоизмельченного порошка – твердого TiO_2 – и благодаря этому поддерживается непрерывное протекание реакции в прямом направлении. Когда этилацетат и другие сложные эфиры, используемые в качестве растворителей и ароматизирующих пищевых эссенций, синтезируют из карбоновых кислот и спиртов

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{этанол}}{HOCH_2CH_3} \rightleftarrows \underset{\text{этилацетат}}{CH_3COOCH_2CH} + H_2O$$

реакция постоянно поддерживается в неравновесном состоянии путем удаления воды по мере ее образования. Это осуществляется благодаря использованию какого-либо высушивающего агента, например $CaSO_4$, а также при проведении реакции в бензоле и выпаривании непрерывно кипящей смеси бензол – вода либо путем проведения реакции в таком растворителе,

в котором вода полностью нерастворима и выделяется в виде капелек как вторая жидкая фаза. Приведем еще один пример. Поскольку аммиак намного больше растворим в воде, чем водород и азот, выход аммиака в реакции

$$N_2(г.) + 3H_2(г.) \rightleftarrows 2NH_3(г.)$$

можно довести до 90% и выше вымыванием аммиака из равновесной смеси газов потоком воды с последующим возвращением в реакционную систему вымытого азота и водорода.

Влияние температуры

Все описанные выше методы позволяют нарушить равновесие (в наших примерах - в сторону получения желаемого продукта), не изменяя константы равновесия. Но химик часто может повысить выход продуктов, увеличив константу равновесия, в результате чего повышается равновесное отношение концентраций продуктов к концентрациям реагентов. Константа равновесия, как правило, зависит от температуры. Вообще говоря, и прямая и равновесная реакции ускоряются при повышении температуры, потому что молекулы в этих условиях движутся быстрее и сталкиваются между собой чаще. Но если возрастание скорости прямой реакции больше, чем возрастание скорости обратной реакции, то при повышении температуры $K_{равн}$ увеличивается и в равновесных условиях происходит образование большего количества продуктов. Если же повышение температуры больше благоприятствует протеканию обратной реакции, $K_{равн}$ уменьшается. Например, $K_{равн}$ для реакции водорода с иодом при 448°С равна 50,53, но при 425°С она равна 54,5, а при 357°С увеличивается до 66,9. Образование HI в некоторой степени усиливается при повышении температуры, но его диссоциация на водород и иод увеличивается гораздо больше.

Реакция между водородом и иодом является экзотермической, т.е. происходит с выделением тепла:

$$H_2(г.) + I_2(г.) \rightleftarrows 2HI(г.) \quad \Delta H_{298} = -10{,}2 \text{ кДж на 2 моля HI}$$

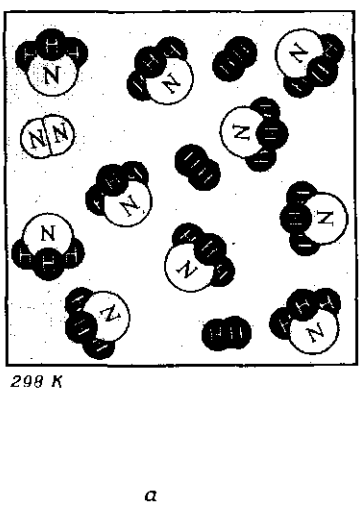
(Сопоставляя это значение с приведенным в приложении 3, не следует забывать, что записанная выше реакция включает газообразный иод, а не твердый, как в приложении 3.) Если понизить температуру, при которой проводится эта реакция, равновесие сместится в сторону того процесса, который сопровождается выделением тепла, т.е. в сторону прямой реакции. И наоборот, если понизить температуру, создадутся более благоприятные условия для протекания обратной реакции с образованием H_2 и I_2. Равновесие смещается в такую сторону, чтобы в какой-то мере компенсировать эффект поступления тепла извне (повышение температуры) либо эффект его отвода наружу (понижение температуры).

Температурная зависимость положения равновесия является только одним из примеров более общего принципа, называемого **принципом Ле**

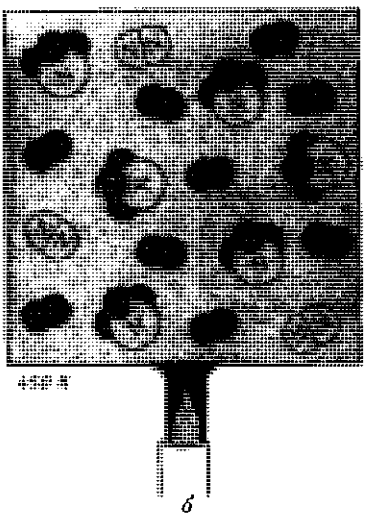
Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, положение равновесия смещается в такую сторону, чтобы противодействовать эффекту этого воздействия.* Если прямая реакция в равновесной химической системе является экзотермической, то при повышении температуры $K_{равн}$ уменьшается; если прямая реакция является эндотермической, то при повышении температуры $K_{равн}$ увеличивается. Равновесный выход продуктов можно увеличить путем повышения температуры только для реакции, идущей с поглощением тепла. Чтобы не ошибаться, следует всегда записывать уравнение в полном виде с учетом теплового эффекта, как будто он является одним из продуктов реакции

$$H_2\,(г.) + I_2\,(г.) \rightleftarrows 2HI\,(г.) + \text{Теплота}\ (\textit{выделяемая})$$

Тогда сразу ясно, что добавление тепла, точно так же как и добавление продукта HI, смещает равновесие реакции влево (рис. 4-3).



а



б

Рис. 4-3. Принцип Ле Шателье и влияние температуры на равновесие. Процесс диссоциации аммиака

$$2NH_3\,(г.) \rightarrow 3H_2\,(г.) + N_2\,(г.)$$

представляет собой эндотермическую реакцию (сопровождаемую поглощением тепла).

а – равновесие диссоциации аммиака при комнатной температуре;
б – смещение равновесия: повышению температуры, вызываемому нагреванием газа, несколько противодействует поглощение части тепла диссоциирующими молекулами NH_3.

Влияние давления

Принцип Ле Шателье относится и к другим способам воздействия на равновесие, например к изменению давления. При постоянной температуре константа равновесия $K_{равн}$ не изменяется под действием давления. Однако относительные количества реагентов и продуктов под действием давления изменяются в том направлении, которое предсказывается принципом Ле Шателье.

В качестве примера снова рассмотрим реакцию между водородом и иодом, в которой принимает участие равное число молей реагентов и продуктов (по 2 моля). Если повысить в 2 раза давление при постоянной температуре, объем смеси газов станет вдвое меньше. Все молярные концентрации при этом удвоятся, но их отношение останется прежним. В примере 12 мы убедились, что одновременное повышение вдвое концентрации реагентов и продуктов не изменяет константы равновесия:

$$K_{равн} = \frac{(1{,}87 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^2}{(0{,}065 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1})(1{,}065 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1})} =$$

$$= \frac{(3{,}74 \cdot 10^{-3})^2}{(0{,}13 \cdot 10^{-3})(2{,}13 \cdot 10^{-3})} = 50{,}51$$

Таким образом, равновесие в реакции водорода с иодом не зависит от изменения давления. Отметим, что в этом случае $K_{равн}$ является безразмерной величиной, поскольку в ее выражении сокращаются размерности всех концентраций, стоящих в числителе и знаменателе.

В отличие от этого на диссоциацию аммиака влияет изменение давления, поскольку в этом случае число молей (2) реагента не совпадает с числом молей (4) продуктов:

$$2NH_3\,(г.) \rightleftarrows N_2\,(г.) + 3H_2\,(г.)$$

Константа равновесия для этой реакции при 25°С равна

$$K_{равн} = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}\ \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$$

Рассмотрим, например, такие условия равновесия:

$$[N_2] = 3{,}28 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[H_2] = 2{,}05 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[NH_3] = 0{,}106\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

(Проверьте, действительно ли эти концентрации удовлетворяют условиям равновесия). Допустим теперь, что мы удвоили давление при постоянной температуре, тем самым сделав объем вдвое меньшим и, следовательно,

концентрации вдвое большими:

$$[N_2] = 6{,}56 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

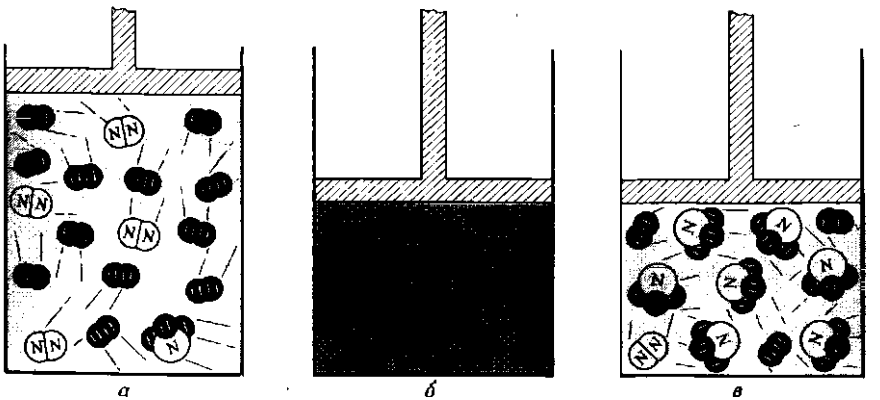
$$[H_2] = 4{,}10 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[NH_3] = 0{,}212 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Тогда отношение концентраций продуктов и реагентов, соответствующее кажущейся константе равновесия, уже не совпадает с $K_{\text{равн}}$:

$$Q = \frac{(6{,}56 \cdot 10^{-3})(4{,}10 \cdot 10^{-3})^3}{(0{,}212)^2} = 1{,}0 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$$

Поскольку Q больше $K_{\text{равн}}$, в реакционной смеси имеется больше молекул продуктов, чем должно быть в состоянии равновесия. Создаются более благоприятные условия для самопроизвольного протекания обратной реакции, в результате чего образуется больше NH_3 и уменьшается количество N_2 и H_2. Следовательно, повышение давления частично компенсируется тем, что реакция смещается в направлении, соответствующем уменьшению суммариого числа молей присутствующих газов. Вообще говоря, повышение давления благоприятствует той из реакций, которая снижает суммарное число молей газов в равновесной системе, и затрудняет протекание реакции, приводящей к возрастанию числа молей газов в системе (рис. 4-4).



а *б* *в*

Рис. 4-4. Принцип Ле Шателье и влияние давления на равновесие.
а – исходное положение равновесия: газовая смесь содержит 17 молей (молекул) газов – 12 молей H_2, 4 моля N_2 и 1 моль NH_3;
б – сжатие газа до меньшего объема: это приводит к повышению его давления;
в – частичная компенсация воздействия, оказываемого на газовую смесь, т. е. снижение в ней давления, в результате взаимодействия некоторых молекул H_2 и N_2 с образованием дополнительного количества NH_3, поскольку при этом уменьшается общее количество молекул газа.

Пример 20

Если бы реакция между водородом и иодом проводилась при температуре, при которой иод находится в твердом состоянии, к чему привело бы повышение давления – смещению равновесия в сторону образования большего количества HI или наоборот? Как влияет в этом случае изменение давления на $K_{равн}$?

Решение

Поскольку в указанных условиях реакция 2 молей газообразного HI приводит к образованию 1 моля газообразного H_2 и 1 моля твердого I_2, влияние повышения давления ослабляется диссоциацией HI на H_2 и I_2. Однако повышение давления не влияет на $K_{равн}$.

Влияние катализатора

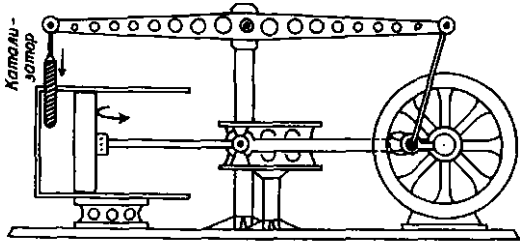
Оказывает ли катализатор какое-нибудь влияние на реакцию в состоянии равновесия? Нет, не оказывает. Катализатор не может изменить значения $K_{равн}$, но может увеличить скорость достижения равновесия. Это и есть главная функция катализатора. Он приводит реакцию лишь к тому же состоянию равновесия, которое в конце концов было бы достигнуто без всякого катализатора.

Тем не менее никто не станет отрицать пользы катализаторов. Многие важные реакции, хотя и являются самопроизвольными, идут при обычных условиях с чрезвычайно низкими скоростями. В автомобильном двигателе протекает побочная реакция

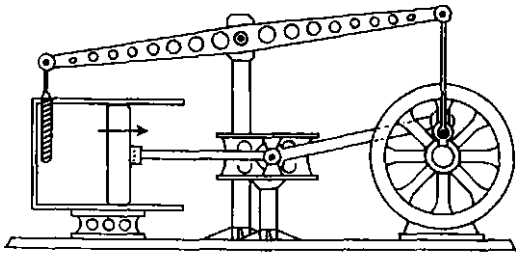
$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

приводящая затем к образованию других оксидов азота и являющаяся главной причиной возникновения фотохимического смога. (Появляющийся в атмосфере NO легко реагирует с новыми порциями кислорода, в результате чего образуется бурый газ NO_2.) При высокой температуре в работающем автомобильном двигателе $K_{равн}$ для приведенной выше реакции настолько велика, что в нем образуются значительные количества NO. Однако при 25°C $K_{равн} = 10^{-30}$. (Основываясь только на приведенных здесь данных и принципе Ле Шателье, укажите, является ли записанная выше реакция эндотермической или экзотермической. Проверьте ответ, пользуясь данными приложения 3.) Это означает, что количество NO, присутствующее в атмосфере в условиях равновесия при 25°C, должно быть ничтожно мало. При охлаждении выхлопных газов NO должен самопроизвольно разлагаться на N_2 и O_2. Но любой житель Южной Калифорнии* может убедиться, что этого не происходит. В атмосфере, насыщенной выхлопными газами, обязательно присутствуют NO и NO_2, потому что такая атмосфера не находится в равновесных условиях.

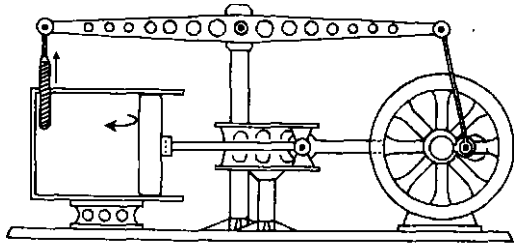
* В этом районе США сосредоточено максимальное количество автомобилей и очень загрязнена атмосфера.– *Прим. перев.*



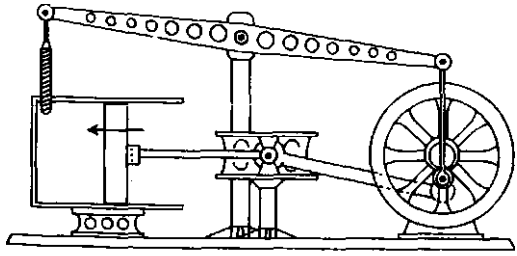
а



б



в



г

Рис. 4-5. Вечный двигатель, в котором используется диссоциация аммиака. В цилиндре с поршнем находится смесь газов NH_3, H_2 и N_2; туда может вдвигаться свисающий с левого плеча коромысла гипотетический катализатор, способный смещать вправо положение равновесия в реакции

$$2NH_3\,(г.) \rightleftarrows N_2\,(г.) + 3H_2\,(г.)$$

На рисунках *а* и *б* по мере введения катализатора аммиак диссоциирует на азот и водород. Суммарный объем газа возрастает и поршень перемещается вправо. На рисунках *в* и *г* катализатор выдвигается из камеры. N_2 и H_2 вновь соединяются с образованием NH_3, в результате объем газовой смеси уменьшается и поршень перемещается влево. Этот самоподдерживающийся двухстадийный процесс мог бы использоваться для вращения маховика и служить неограниченным источником даровой энергии, однако на практике это невозможно (см. текст).

Скорость разложения NO чрезвычайно низка, хотя эта реакция и является самопроизвольной. Один из подходов к решению проблемы фотохимического смога заключается в поиске катализатора реакции

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2$$

который мог бы укрепляться в выхлопной системе автомобиля и разлагать NO в выхлопных газах после их охлаждения. Найти такой катализатор можно, однако возникает практически важная проблема его постепенного отравления антидетонаторными присадками к бензину, в качестве которых используются соединения свинца. (Именно по этой причине новые автомобили с каталитическими преобразователями используют только бензин, свободный от свинцовых присадок.)

На рис. 4-5 иллюстрируется одно из доказательств утверждения, что катализатор не может изменять константу равновесия. Если бы катализатор мог смещать положение равновесия в смеси реагирующих газов и вызывать изменение их объема, то такое расширение и сжатие могло бы использоваться для получения механической работы. Мы получили бы настоящий вечный двигатель, в котором создается даровая энергия. Но здравый смысл и повседневный опыт подсказывают, что это невозможно. Этот «здравый смысл», основанный на опыте, научно формулируется в виде первого закона термодинамики, который будет обсуждаться в гл. 15. Проведенное выше доказательство в математике называется «доказательством от противного»: Если мы предположим, что катализатор способен изменить значение $K_{равн}$, то это позволяет предположить возможность существования вечного двигателя. Однако поскольку существование вечного двигателя невозможно, наше исходное предположение должно быть неверным, и следует заключить, что катализатор не может изменять значения $K_{равн}$.

Итак, $K_{равн}$ является функцией температуры, но не является функцией концентраций реагентов или продуктов, суммарного давления, а также наличия или отсутствия катализаторов. Относительные количества реагентов и продуктов в состоянии равновесия могут изменяться под влиянием внешних воздействий на их равновесную смесь, и эти изменения всегда таковы, что уменьшают влияние внешних воздействий. Последнее утверждение, называемое *принципом Ле Шателье*, позволяет без проведения каких-либо расчетов предсказывать, что́ должно произойти с реакцией при изменении внешних факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самопроизвольной реакцией называется химический процесс, который за достаточное время может осуществляться сам по себе, без какой-либо посторонней помощи. Некоторые самопроизвольные реакции протекают быстро, другие медленно, но в определении самопроизвольной реакции не

учитывается фактор времени. Реакция может быть сколь угодно медленной и тем не менее самопроизвольной.

Всякая наблюдаемая нами реакция на самом деле является результатом конкуренции прямой и обратной стадий. Если прямой процесс идет с большей скоростью, то это приводит к накоплению продуктов реакции, и мы говорим, что реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если быстрее протекает обратный процесс, то происходит накопление реагентов, и мы говорим, что самопроизвольной является обратная реакция. Если скорости прямого и обратного процессов одинаковы, то при этом не наблюдается результирующих изменений ни одного из компонентов реакции. Это и есть условие **химического равновесия.**

Отношение концентраций продуктов и реагентов, каждая из которых возведена в степень, соответствующую коэффициенту при данном веществе в полном уравнении реакции, называется **константой равновесия,** $K_{равн}$ [см. выражение (4-8)]. Константа равновесия позволяет предсказывать, является ли самопроизвольной данная реакция при конкретных условиях, а также вычислять концентрации реагентов и продуктов при равновесии. **Кажущаяся константа равновесия** Q определяется точно таким же выражением, что и действительная константа равновесия $K_{равн}$, но Q применима и к неравновесным условиям. Если при заданных условиях Q меньше $K_{равн}$, самопроизвольно должна протекать прямая реакция. Если же Q больше $K_{равн}$, самопроизвольной должна быть обратная реакция. Когда $Q = K_{равн}$, система находится в равновесии.

Константа равновесия может быть выражена через любые удобные единицы измерения концентрации: моль на литр, атмосферы и др. Поскольку ее численное значение зависит от выбора единиц измерения концентрации, необходимо следить за тем, чтобы при решении задач значения $K_{равн}$ соответствовали принятым единицам измерения концентраций. Если концентрации газов выражены в молях на литр, константа равновесия обозначается K_c; если концентрации газов измеряются их парциальным давлением в атмосферах, константа равновесия обозначается K_p. Поскольку парциальное давление j-го компонента газовой смеси связано с его молярной концентрацией соотношением $p_j = c_j RT$, константы K_p и K_c связаны между собой соотношением $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, где Δn -результирующее изменение числа молей газа в реакции.

В тех случаях, когда часть реагентов или продуктов представляет собой чистые твердые вещества или жидкости, до тех нор пока в наличии имеется любое количество твердого вещества или жидкости, они играют роль бесконечно большого резервуара соответствующего вещества. Их влияние на равновесие определяется только фактом присутствия, а не количеством самого твердого вещества или жидкости. Их эффективные концентрации остаются постоянными и поэтому могут быть включены в $K_{равн}$. На практике это просто означает, что из выражения для константы равновесия исключаются концентрации чистых твердых веществ или жидкостей. Испарение жидкости формально можно рассматривать как химическую реакцию, в которой жидкость является реагентом, а паровая

фаза–продуктом. С учетом сказанного выше о записи концентрации жидкости можно представить выражение для константы испарения в виде $K_p = p_j$, где p_j – равновесное давление паров вещества j.

Принцип Ле Шателье гласит, что если на систему в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, положение равновесия (т.е. количественное соотношение между реагентами и продуктами) смещается в таком направлении, чтобы свести к минимуму влияние этого воздействия. Это означает, что для эндотермической реакции (идущей с поглощением тепла) $K_{равн}$ увеличивается при повышении температуры, поскольку дальнейшее продвижение реакции приводит к частичному поглощению подводимого тепла. По той же причине для экзотермической реакции (идущей с выделением тепла) охлаждение приводит к увеличению $K_{равн}$. Хотя константа равновесия $K_{равн}$ не зависит от давления и изменение суммарного давления в реакционной системе непосредственно не изменяет ее величины, повышение давления может привести к смещению равновесия в направлении, при котором уменьшается суммарное число молей присутствующих газов.

Катализатор не оказывает никакого влияния на $K_{равн}$ и на положение равновесия. Он лишь заставляет систему достичь состояния равновесия быстрее, чем это происходит в отсутствие катализатора. Катализатор позволяет превратить самопроизвольную, но медленную реакцию в быстропротекающую, но никакой катализатор сам по себе не заставит осуществляться несамопроизвольную реакцию.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется самопроизвольной реакцией? Должна ли самопроизвольная реакция обязательно быть быстропротекающей? Приведите примеры самопроизвольных реакций, помимо указанных в данной главе.
2. Как влияет катализатор на самопроизвольную реакцию? Как он влияет на положение равновесия реакции?
3. Что понимается под константой скорости химической реакции? Что называется константой равновесия? Как зависит константа равновесия от концентраций реагентов и продуктов? Как она зависит от относительного числа молекул, участвующих в химической реакции?
4. Каким образом константа равновесия связана с константами скорости прямой и обратной реакции? Можно ли записать выражения для констант скорости прямой и обратной реакций, основываясь только на полном уравнении результирующей химической реакции? Объясните ответ. Можно ли записать выражение для константы равновесия, основываясь только на полном уравнении результирующей химической реакции? Объясните ответ.
5. Как изменится выражение для константы равновесия, если удвоить все коэффициенты в полном уравнении реакции? Как оно изменится, если разделить все коэффициенты на 2? Как изменится выражение для константы равновесия, если записать реакцию в обратном направлении?

6. Что называется кажущейся константой равновесия и как она связана с константой равновесия? Как, сравнивая эти две величины, можно сделать вывод – будет ли протекать самопроизвольно рассматриваемая реакция при заданных условиях, будет ли она протекать самопроизвольно в обратном направлении или же реакция находится в состоянии равновесия?
7. Как зависит численное значение константы равновесия от выбора единиц измерения концентраций? Как перейти в случае газов от парциальных давлений к молярным концентрациям (моль · л$^{-1}$)? Как связаны между собой константы K_p и K_c?
8. Для каких реакций константа равновесия является безразмерной величиной? Как в этом случае связаны между собой K_p и K_c?
9. Почему можно исключить из выражения для константы равновесия концентрации компонентов, являющихся чистыми твердыми веществами или жидкостями?
10. Как можно воспользоваться представлением о константе равновесия для описания давления насыщенных паров?
11. В чем заключается принцип Ле Шателье? Каким образом он помогает предсказывать влияние изменения температуры на химическую реакцию?
12. Каким образом принцип Ле Шателье позволяет объяснить влияние изменения давления на химическое равновесие?
13. Как может катализатор изменить $K_{равн}$? Обоснуйте ваш ответ ссылкой на возможность существования вечного двигателя. Какую пользу приносит катализатор?

ЗАДАЧИ

Выражения для констант равновесия

1. Запишите правильные выражения для констант равновесия следующих реакций:

   а) $2H_2S\,(г.) \rightleftarrows 2H_2\,(г.) + S_2\,(г.)$

   б) $2H_2S\,(г.) \rightleftarrows 2H_2\,(г.) + 2S\,(тв.)$

   в) $PCl_3\,(г.) + Cl_2\,(г.) \rightleftarrows PCl_5\,(г.)$

   г) $Na_2CO_3\,(тв.) \rightleftarrows Na_2O\,(тв.) + CO_2\,(г.)$

   д) $2NO_2\,(г.) \rightleftarrows 2NO\,(г.) + O_2\,(г.)$

2. Запишите правильные выражения для констант равновесия следующих реакций:

   а) $4NH_3\,(г.) + 7O_2\,(г.) \rightleftarrows 4NO_2\,(г.) + 6H_2O\,(г.)$

   б) $2NO_2\,(г.) + 7H_2\,(г.) \rightleftarrows 2NH_3\,(г.) + 4H_2O\,(ж.)$

   в) $NH_4Cl\,(тв.) \rightleftarrows NH_3\,(г.) + HCl\,(г.)$

г) $H_2(г.) + (CN)_2(г.) \rightleftarrows 2HCN(г.)$

д) $2ZnS(тв.) + 3O_2(г.) \rightleftarrows 2ZnO(тв.) + 2SO_2(г.)$

3. Запишите правильные выражения для констант равновесия следующих реакций:

а) $N_2O_4(г.) \rightleftarrows 2NO_2(г.)$

б) $N_2O_4(г.) \rightleftarrows N_2(г.) + 2O_2(г.)$

в) $2NO_2(г.) \rightleftarrows N_2O_4(г.)$

г) $NO_2(г.) \rightleftarrows \frac{1}{2}N_2O_4(г.)$

д) $N_2O_5(тв.) \rightleftarrows 2NO_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$

4. Запишите правильные выражения для констант равновесия следующих реакций:

а) $Cl_2(г.) + H_2O(г.) \rightleftarrows 2HCl(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$

б) $HCl(г.) + \frac{1}{4}O_2(г.) \rightleftarrows \frac{1}{2}Cl_2(г.) + \frac{1}{2}H_2O(г.)$

в) $4HCl(г.) + O_2(г.) \rightleftarrows 2Cl_2(г.) + 2H_2O(ж.)$

г) $C(тв.) + CO_2(г.) \rightleftarrows 2CO(г.)$

д) $NH_4SH(тв.) \rightleftarrows NH_3(г.) + S(тв.) + H_2(г.)$

Константы K_p и K_c

5. При 1476 К константа равновесия реакции

$$CO(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightleftarrows CO_2(г.)$$

имеет численное значение $K_p = 2.5 \cdot 10^5$.

а) Какова размерность приведенной константы K_p (в атмосферах)?

б) Какова численная величина константы K_p для реакции

$$2CO_2(г.) \rightleftarrows 2CO(г.) + O_2(г.)$$

и какова размерность этой константы K_p?

в) Каковы численное значение и размерность константы K_c для предыдущей реакции.

г) В равновесной смеси трех рассматриваемых газов CO_2 и CO содержатся в эквимолярных количествах. Какова при этих условиях концентрация O_2 (в атмосферах и молях на литр)?

6. При 1476 K константа равновесия реакции

$$C\,(тв.) + CO_2\,(г.) \rightleftarrows 2CO\,(г.)$$

имеет численное значение $K_p = 1{,}67 \cdot 10^3$.

а) Какова размерность приведенной константы K_p (в атмосферах)?

б) Каковы численное значение константы K_c для этой реакции и ее размерность?

в) Какой вид имеет выражение для константы равновесия реакции

$$C\,(тв.) + O_2\,(г.) \rightleftarrows CO_2\,(г.)$$

г) Каково численное значение константы K_p для последней реакции? (Важные недостающие сведения содержатся в задаче 5.)

д) На каком общем принципе, касающемся выражения для константы равновесия суммы двух реакций, основывается решение предыдущей задачи (г)?

Кажущаяся константа равновесия

7. Константа равновесия для реакции

$$N_2\,(г.) + O_2\,(г.) \rightleftarrows 2NO\,(г.)$$

при 2130°C равна $2{,}5 \cdot 10^{-3}$. Почему в данном случае можно не оговаривать, о какой величине, K_p или K_c, идет речь? Указанная реакция протекает с поглощением тепла. Для заданных ниже условий определите, какая реакция протекает самопроизвольно – прямая или обратная, либо система находится в равновесии:

а) в замкнутом сосуде объемом 1 л содержится 0,02 моля NO, 0,01 моля O_2 и 0,02 моля N_2 при 2130°C;

б) в замкнутом сосуде объемом 20 л содержится 0,01 моля N_2, 0,001 моля O_2 и 0,02 моля NO при 2130°C;

в) в замкнутом сосуде объемом 1 л содержится 1,00 моля N_2, 16 молей O_2 и 0,2 моля NO при 2500°C.

8. Газообразный нитрозилбромид NOBr образуется по реакции

$$2NO\,(г.) + Br_2\,(г.) \rightleftarrows 2NOBr\,(г.)$$

При 25°C константа равновесия для этой реакции $K_p = 116$ атм$^{-1}$. Прямая реакция протекает с выделением тепла, т.е. является экзотермической. Определите, какая реакция протекает самопроизвольно – прямая или обратная, или же система находится в состоянии равновесия, когда в сосуд объемом 1 л вводятся следующие количества трех газов:

а) 0,045 атм NOBr, 0,01 атм NO и 0,10 атм Br_2 при 25°C;

б) 0,045 атм NOBr, 0,10 атм NO и 0,01 атм Br_2 при 25°C;

в) 0,108 атм NOBr, 0,10 атм NO и 0,01 атм Br_2 при 0°C.

Вычисление $K_{равн}$

9. В процессе получения триоксида серы, SO_3, из SO_2 и O_2 при 1000 K для образца равновесной газовой смеси обнаружены такие парциальные давления: $p_{SO_3} = 0{,}562$ атм, $p_{O_2} = 0{,}101$ атм и $p_{SO_2} = 0{,}332$ атм. Вычислите константу равновесия в расчете на образование 1 моля SO_3 из SO_2 и O_2. Вычислите константу K_p для диссоциации 2 молей SO_3 на 1 моль O_2 и 2 моля SO_2. Как связаны между собой две найденные вами константы равновесия?
10. Если чистый CO_2 поместить в отпаянный сосуд и повысить его температуру до 2000 K, 1,6% общего количества CO_2 диссоциирует на CO и O_2; другими словами, из каждых 1000 исходных молекул CO_2 16 разлагаются с образованием CO, а 984 остаются в виде CO_2. Полагая, что весь имеющийся в сосуде O_2 образуется только в результате диссоциации CO_2, а также считая суммарное давление равным 1 атм, вычислите константы K_p и K_c для реакции

$$CO_2(г.) \rightleftarrows CO(г.) + \frac{1}{2} O_2(г.)$$

11. 3,00 моля NO, 5,00 моля ClNO и 2,00 моля Cl_2 помещают в сосуд объемом 25 л при температуре 503 K. После того как реакция достигнет состояния равновесия, в сосуде оказывается 6,12 моля ClNO.
   а) Запишите полное уравнение реакции образования 1 моля ClNO из двух других компонентов.
   б) Вычислите константы K_p и K_c для этой реакции при 503 K и укажите их правильную размерность.
12. При пропускании диоксида углерода над поверхностью графита при 1050°C поток газообразного продукта (предполагается, что реакция находится в состоянии равновесия) содержит 0,74 мол.% CO_2 и 99,26 мол.% CO.
   а) Запишите полное уравнение образования 2 молей CO из углерода и CO_2.
   б) Если суммарное давление газовой смеси равно 2,00 атм, вычислите константы K_p и K_c для указанной реакции.

Равновесные концентрации

13. Экспериментально установлено, что при 60°C и суммарном давлении 1 атм равновесное молярное отношение NO_2 к N_2O_4 в замкнутом сосуде в точности равно 2:1.
   а) Вычислите константу равновесия K_c для диссоциации 1 моля N_2O_4 на 2 моля NO_2.
   б) По измерению интенсивности бурой окраски NO_2 экспериментатор установил, что в сосуде объемом 1 л имеется 0,30 моля NO_2, находя-

щихся при 60°C в равновесии с N_2O_4. Вычислите число молей N_2O_4, содержащихся в сосуде.

14. Константа равновесия для реакции

$$2HCl\,(г.) \rightleftarrows H_2\,(г.) + Cl\,(г.)$$

при 25°C равна $6{,}2 \cdot 10^{-54}$.

а) Не проводя никаких расчетов, укажите, о чем свидетельствует численное значение этой константы в отношении диссоциации HCl?

б) Вычислите молярную концентрацию газообразного водорода, находящегося в равновесии с 0.010 моля HCl в сосуде объемом 1 л, в предположении, что сосуд первоначально был заполнен чистым HCl.

в) 0.0050 моля Cl_2 и 0.0050 моля H_2 находятся в сосуде объемом 1 л. Какой окажется концентрация газообразного Cl_2 в молях на литр после установления равновесия между исходными реагентами при 25°C? [Если вы затрудняетесь решить эту часть задачи, сопоставьте ее с частью (б).]

15. Константа равновесия реакции

$$CO\,(г.) + H_2O\,(г.) \rightleftarrows H_2\,(г.) + CO_2\,(г.)$$

при 800 K равна 5,10. Какова размерность $K_{равн}$ и как ее численное значение связано с K_p и K_c? Объясните результат этого сопоставления. Если сосуд наполняли CO под давлением 1 атм и H_2O под давлением 10,00 атм, каким окажется парциальное давление H_2 и H_2O, после того как между CO и H_2O установится равновесие?

16. Реакция

$$SO_2\,(г.) + \frac{1}{2}O_2\,(г.) \rightleftarrows SO_3\,(г.)$$

имеет константу равновесия, равную 33,4 атм $^{-1/2}$ при 530°C. Вычислите суммарное давление в реакционном сосуде, наполненном SO_2 и O_2 под давлением 10,00 атм каждый, после того как установится равновесие между этими газами. (В принципе эта задача несложная, но она требует навыков в использовании метода последовательных приближений, позволяющего избежать решения кубического уравнения.)

Гетерогенные равновесия

17. Разложение карбоната кальция

$$CaCO_3\,(тв.) \rightleftarrows CaO\,(тв.) + CO_2\,(г.)$$

происходит при 1013 K с константой равновесия $K_c = 0{,}0060$. Какова размерность этой константы, если концентрацию измеряют в молях на литр? Допустим, что в сосуде объемом 10 л при 1013 K находится 0.100 моля карбоната кальция. Вычислите равновесные значения

а) молярной концентрации CO_2;

б) числа молей CO_2 в сосуде;
в) доли исходного карбоната кальция, превратившегося в оксид кальция;
г) давления диоксида углерода в сосуде.

18. При 613 К реакция

$$Fe_2O_3\,(тв.) + 3H_2\,(г.) \rightleftarrows 2Fe\,(тв.) + 3H_2O\,(г.)$$

имеет константу равновесия $K_c = 0{,}064$.
а) Какова размерность константы K_c?
б) Если реакция проводится таким образом, что парциальное давление водорода при равновесии равно 1,00 атм, какова молярная концентрация водорода?
в) Какова концентрация водяных паров при равновесии, в молях на литр и атмосферах?

Принцип Ле Шателье

19. При комнатной температуре диссоциация N_2O_4 на NO_2 происходит с константой равновесия $K_p = 5{,}83 \cdot 10^{-3}$, а при повышении температуры на 10° константа равновесия становится равной $1{,}26 \cdot 10^{-2}$. Является ли диссоциация N_2O_4 экзотермическим или эндотермическим процессом? На каких соображениях основан ваш ответ?
20. Теплота реакции

$$2NO\,(г.) \rightleftarrows N_2\,(г.) + O_2\,(г.)$$

равна $\Delta H_{298} = -180$ кДж.
а) В каких условиях оксид азота, NO, более устойчив – при повышенных или пониженных температурах?
б) В действительности оксид азота разлагается быстрее при повышенных температурах. Почему это не согласуется с вашим ответом на вопрос (а)?

21. Реакция

$$PCl_3\,(г.) + Cl_2\,(г.) \rightleftarrows PCl_5\,(г.)$$

протекает с поглощением тепла, т. е. является эндотермической. Какое влияние на равновесие должны оказать следующие воздействия:
а) повышение полного давления в газовой смеси;
б) добавление в газовую смесь эквимолярных количеств PCl_3 и PCl_5 при постоянном объеме;
в) добавление в газовую смесь хлора при постоянном объеме;
г) увеличение вдвое объема газовой смеси;
д) повышение температуры?

22. При 25°С и давлении 20 атм теплота ΔH реакции

$$N_2\,(г.) + 3H_2\,(г.) \rightleftarrows 2NH_3\,(г.)$$

равна – 92,5 кДж. Какое влияние на равновесие должны оказать следующие воздействия:
а) повышение температуры до 300°С при постоянном давлении;

б) повышение давления до 30 атм при постоянной температуре;
в) удаление из системы половины имеющегося в ней количества аммиака, после чего система вновь достигает равновесия;
г) введение в реакционную смесь катализатора аммиачного синтеза, Cr_2O_3?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bard A.J.*, Chemical Equilibrium, Harper and Row, New York, 1966.
2. *Sienko M.J.*, Chemistry Problems, W.A. Benjamin, 2nd ed., Menlo Park, Calif., 1972.

ГЛАВА

5

Равновесия в растворах. Кислоты и основания

Слова «кислота» и «основание» – это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

Р. фон Хандлер (р. 1931)

Важнейшие понятия

5-1. Равновесия в водных растворах. Неионные и ионные реакции. Гидратация ионов. Полярность молекул и растворение.

5-2. Ионизация воды и шкала pH. Ионное произведение воды K_{H_2O}.

5-3. Сильные и слабые кислоты. Определения кислоты и основания по Аррениусу и по Бренстеду – Лаури. Полная и неполная диссоциация. Константа диссоциации кислоты K_a. Сопряженные основания. Выравнивающее действие растворителей.

5-4. Сильные и слабые основания. Сопряженные пары кислота – основание. Константа диссоциации основания K_b. Соотношение $K_a K_b = K_{H_2O}$.

5-5. Растворы сильных кислот и оснований. Нейтрализация. Титрование, кривые титрования и индикаторы.

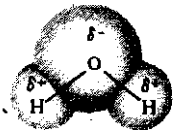
5-6. Равновесия с участием слабых кислот и оснований. Уравнения материального баланса и баланса зарядов. Способы приближенного решения уравнений, включающих константу диссоциации слабой кислоты или основания.

5-7. Слабые кислоты и их соли. Водородный показатель pH растворов. Степень диссоциации. Буферные растворы.

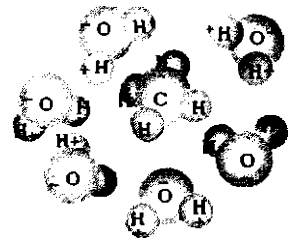
5-8. Соли слабых кислот и сильных оснований. Гидролиз. K_b как константа гидролиза.

5-9. Многоосновные кислоты. Константы вторичной и третичной диссоциации. Зависимость характера преобладающих в растворе частиц от pH.

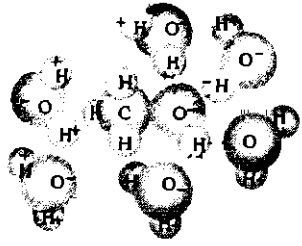
5-10. Равновесия в растворах слабо растворимых солей. Растворимость и произведение растворимости (ПР). Влияние общих ионов. Разделение ионов последовательным осаждением.



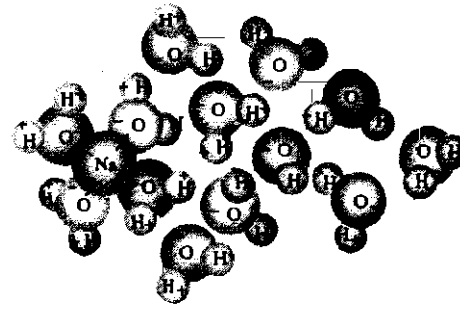
полярная молекула
а



слабое взаимодействие
б



умеренное взаимодействие
в



сильное взаимодействие
г

Рис. 5-1. Молекулы воды и их взаимодействие с растворяемым веществом.

а – молекула воды полярная. Имеет избыток электронов и частичный отрицательный заряд на атоме кислорода и дефицит электронов и частичный положительный заряд на каждом атоме водорода;

б – молекула метана CH_4 неполярная. Электроны равномерно распределены по молекуле. Области с положительными или отрицательными зарядами, способными притягивать молекулы воды, отсутствуют, поэтому вода – плохой растворитель для метана;

в – молекула метанола CH_3OH полярная, хотя в меньшей степени, чем вода. Имеет избыток электронов и небольшой отрицательный заряд на атоме кислорода и небольшой положительный заряд на присоединенном к нему атоме водорода. Между молекулой метанола и молекулами воды возникают значительные силы электростатического взаимодействия, вследствие чего метанол растворяется в воде;

г – гидроксид натрия NaOH. Диссоциирует на положительные и отрицательные ионы, которые сильно взаимодействуют с полярными молекулами воды, поэтому NaCl очень легко растворяется в ней. Вокруг каждого иона Na^+ и OH^- образуется кластер (гроздь) окружающих его молекул воды, обращенных своими отрицательными концами в сторону ионов натрия и положительными концами в сторону гидроксидных ионов. Ионы в окружении молекул воды называют гидратированными.

Почти все реакции, с которыми приходится иметь дело химикам, происходят в растворах, а не в газовой или твердой фазах. Причем в большинстве случаев эти реакции протекают в водных растворах, где растворителем является вода. Жидкие среды создают много удобств для осуществления реакций. Чтобы произошла реакция, молекулы должны входить в контакт друг с другом, а скорость миграции атомов или молекул в кристаллах обычно слишком мала для этого. Молекулы газов имеют высокую подвижность, но газы занимают слишком большие объемы, а многие вещества вообще не удается перевести в газовую фазу без разложения. Растворы реагирующих молекул в жидкостях обладают оптимальной комбинацией всех требуемых свойств: компактностью, легкостью в обращении, позволяют быстро смешивать различные вещества.

Как мы уже знаем из гл. 1, вода обладает уникальными свойствами как растворитель. Ее молекулы полярны (рис. 5-1). Это обусловлено тем, что атом кислорода оттягивает на себя электроны, принадлежащие связям O—H, в результате чего он приобретает небольшой отрицательный заряд, а на атомах водорода создаются небольшие положительные заряды. По этой причине вода может взаимодействовать с другими полярными молекулами. Кроме того, молекулы воды в небольшой степени диссоциируют на ионы H^+ и OH^-, а это свойство играет важную роль в кислотно-основных реакциях. В этой главе будут рассмотрены реакции и равновесия в водных растворах главным образом с участием кислот и оснований.

5-1. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Если реагенты и продукты химической реакции находятся в растворе, выражение для константы равновесия имеет такой же вид, как и для реакций в газовой фазе, но в данном случае логично измерять концентрации в молях на литр раствора (т.е. указывать молярные концентрации растворов). Как мы знаем, для реакции общего вида

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad (4\text{-}7)$$

константа равновесия определяется через молярные концентрации выражением

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (4\text{-}8)$$

Для некоторых процессов в водных растворах вода является непосредственным участником реакции. Примером наиболее изученных реакций подобного типа является **гидролиз** («расщепление водой») этилацетата с образованием уксусной кислоты и этанола (этилового спирта)

$$\underset{\text{этилацетат}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}C_2H_5} + \underset{\text{вода}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{этанол}}{C_2H_5{-}OH} \qquad (5\text{-}1)$$

Поскольку молекулы всех остальных участников этой реакции полярны, они хорошо растворяются в воде, которая поэтому оказывается хорошим диспергирующим агентом. Но в данном случае вода также играет роль непосредственного участника реакции.

Из общих соображений следовало бы записать для константы равновесия реакции (5-1) выражение:

$$K_{\text{равн}}' = \frac{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]} \qquad (5\text{-}2)$$

Однако поскольку в данном случае вода играет и роль растворителя, а следовательно, присутствует в избытке, ее концентрация в ходе реакции может считаться неизменной. В разбавленных растворах она приблизительно совпадает с молярной концентрацией чистой воды, равной

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}}{18{,}0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 55{,}6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \qquad (5\text{-}3)$$

Эту постоянную концентрацию воды можно перенести в левую часть выражения (5-2) и включить в константу равновесия, как было показано для конденсированных фаз в гл. 4; в результате выражение для константы равновесия приобретает вид:

$$K_{\text{равн}} = K'_{\text{равн}}[H_2O] = \frac{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5]} \qquad (5\text{-}4)$$

В других реакциях в водных растворах принимают участие ионы; в качестве примера приведем осаждение ионов серебра хлорид-ионами в виде нерастворимого хлорида серебра:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\,(\text{тв.})$$

В этом процессе вода непосредственно не является ни реагентом, ни продуктом, но она взаимодействует с ионами, удерживая их в растворе. Каждый ион в водном растворе **гидратирован,** т. е. окружен полярными молекулами воды, как показано на рис. 5-1,*г*. Если центральный ион несет положительный заряд (катион), молекулы воды ориентируются вокруг, повернувшись к нему отрицательно заряженными атомами кислорода; если центральный ион несет отрицательный заряд (анион), молекулы воды сближаются с ним своими положительно заряженными атомами водорода.

Таким образом, каждый гидратированный ион стабилизируется ближайшим окружением зарядов, противоположных по знаку его собственному заряду. Когда кристалл соли растворяется в воде, притяжение между ионами с зарядами противоположного знака в кристалле нарушается. Взамен возникают аналогичные силы притяжения между ионами и гидратирующими их молекулами воды. Растворимость кристаллов солей является

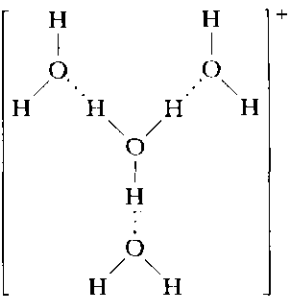
результатом баланса или конкуренции между силами, действующими в кристалле, и силами гидратации. Вот почему соли не растворяются в неполярных растворителях типа бензола, в котором не возникает гидратирующего притяжения.

5-2. ИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ И ШКАЛА pH

Вода обладает свойством самопроизвольно ионизоваться в небольшой степени

$$H_2O\,(ж.) \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (5\text{-}5)$$

Каждый из образующихся при этом ионов окружен полярными молекулами воды (точно так же, как ионы Na^+ и OH^-, показанные на рис. 5-1,*г*). Гидратированное состояние протона H^+ иногда обозначают H_3O^+, имея при этом в виду запись $H^+ \cdot H_2O$. Однако такое обозначение применяется не всегда; более того, оно даже неверно. Правильнее описывать гидратированный протон формулой $H_9O_4^+$, т.е. $H^+ \cdot (H_2O)_4$, соответствующей кластеру:



В дальнейшем будет предполагаться, что ионы H^+ и OH^-, как и другие ионы, в водном растворе гидратированы, однако они будут обозначаться просто как H^+ и OH^-

Константа равновесия для диссоциации воды определяется выражением общего вида

$$K'_{\text{равн}} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} \qquad (5\text{-}6)$$

Как мы уже знаем, постоянную величину $[H_2O]$ можно включить в $K_{\text{равн}}'$, в результате чего получается выражение

$$K_{H_2O} = 55{,}6\,K'_{\text{равн}} = [H^+]\,[OH^-] \qquad (5\text{-}7)$$

Эта новая константа K_{H_2O} называется **ионным произведением** (или **константой ионизации**) воды. Как и большинство других констант равновесия, K_{H_2O} изменяется с температурой. В табл. 5-1 приведены экспериментальные значения ионного произведения воды при различных температурах.

Таблица 5-1

Зависимость ионного произведения воды K_{H_2O} от температуры по экспериментальным данным. $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$

T, °C	K_{H_2O}
0	$0{,}115 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}008 \cdot 10^{-14}$
40	$2{,}95 \cdot 10^{-14}$
60	$9{,}5 \cdot 10^{-14}$

Пример 1

Пользуясь данными табл. 5-1 и принципом Ле Шателье, определите, происходит диссоциация воды с выделением или с поглощением тепла.

Решение

Поскольку повышение температуры благоприятствует диссоциации воды, она должна представлять собой эндотермический процесс (протекающий с поглощением тепла). Из приложения 3 следует, что $\Delta H_{\text{дисс. }H_2O} = +55{,}90$ кДж · моль$^{-1}$. Такая энергия требуется, чтобы в молекуле воды разорвать одну связь O—H, причем оба принадлежавшие этой связи электрона остаются на атоме кислорода.

В расчетах равновесий обычно принимают ионное произведение воды с достаточной точностью равным $K_{H_2O} = 1{,}00 \cdot 10^{14}$ при комнатной температуре. (Более того, в расчетах кислотно-основных равновесий принято записывать K_{H_2O} просто как 10^{-14}.) Это означает, что в чистой воде, где концентрации ионов водорода и гидроксидных ионов совпадают,

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \qquad (5\text{-}8)$$

Поскольку степенные выражения слишком громоздки, их удобнее заменить логарифмическими обозначениями, что приводит к так называемой **шкале водородного показателя pH** (рис. 5-2). Символ pH означает отрицательную степень концентрации водородных ионов. Другими словами, pH представляет собой отрицательный десятичный логарифм $[H^+]$:

$$\text{pH} = -\log 10\,[H^+] = -\lg [H^+] \qquad (5\text{-}9)$$

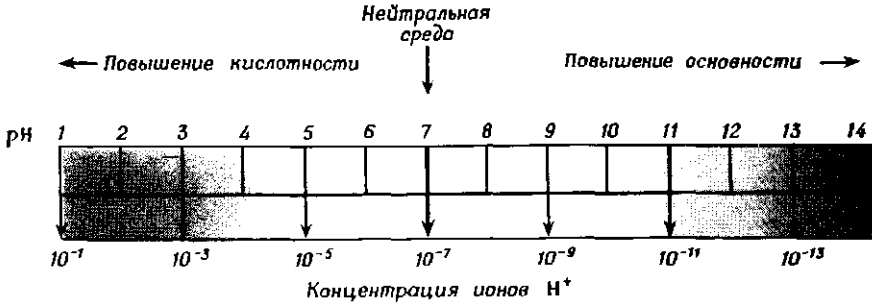


Рис. 5-2. Шкала pH.

Если концентрация ионов водорода равна 10^{-7} моль · $л^{-1}$, то

$$pH = -\lg 10^{-7} = +7$$

По аналогичному определению

$$pOH = -\lg [OH^-] \tag{5-10}$$

и, следовательно, pOH чистой воды также равен +7. Константу равновесия K_{H_2O} тоже можно представить в логарифмическом виде

$$pK_{H_2O} = -\lg K_{H_2O} = +14 \tag{5-11}$$

Наконец, само выражение для константы равновесия диссоциации воды:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \tag{5-12}$$

можно записать как

$$pH + pOH = 14 \tag{5-13}$$

В кислых растворах $[H^+]$ больше чем 10^{-7}, поэтому их pH меньше 7. Ионное произведение воды остается постоянным, и в этом случае с его помощью можно определить концентрацию $[OH^-]$, пользуясь выражением

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \tag{5-14}$$

или

$$pOH = pK_{H_2O} - pH = 14 - pH \tag{5-15}$$

Приближенные значения pH для некоторых распространенных растворов приведены в табл. 5-2.

Таблица 5-2

Кислотность некоторых распространенных растворов

Вещество	pH	Вещество	pH
Промышленная концентрированная HCl (37 вес. %-ная)	~ −1,1	Дождевая вода	6,5
		Молоко	6,9
1 М раствор HCl	0,0	Чистая вода при 24°C	7,0
Желудочный сок	1,4	Кровь	7,4
Лимонный сок	2,1	Раствор пищевой соды	8,5
Апельсиновый сок	2,8	Раствор буры	9,2
Вино	3,5	Известковая вода	10,5
Томатный сок	4,1	Аммиак, применяемый для бытовых нужд	11,9
Черный кофе	5,0	1 М раствор NaOH	14,0
Моча	6,0	Насыщенный раствор NaOH	~ 15,0

Пример 2

Пользуясь данными табл. 5-2, определите концентрацию ионов водорода в апельсиновом соке. Какова в нем концентрация гидроксидных ионов?

Решение

Поскольку для апельсинового сока pH = 2,8, концентрация ионов водорода в нем должна быть равна

$$[H^+] = 10^{-2,8} = 10^{+0,2} \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,0016 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Концентрацию гидроксидных ионов можно определить двумя эквивалентными методами:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-3}} = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

либо

$$pOH = 14 - pH = 11,2$$

$$[OH^-] = 10^{-11,2} = 10^{+0,8} \cdot 10^{-12} = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Пример 3

Каково отношение концентраций ионов водорода и гидроксидных ионов в чистой воде? В апельсиновом соке?

Решение

В чистой воде это отношение равно $10^{-7}:10^{-7} = 1:1$. В апельсиновом соке, согласно данным табл. 5-2, оно составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}:6{,}3 \cdot 10^{-12}$, т.е. 250 000 000 : 1.

В апельсиновом соке лишние, по сравнению с чистой водой, ионы H^+ смещают равновесие диссоциации в направлении недиссоциированной H_2O и тем самым уменьшают в растворе концентрацию ионов OH^-. Апельсиновый сок – не слишком сильная кислота, но даже в этом случае огромные изменения ионного отношения хорошо иллюстрируют удобства перехода к степенным и особенно к логарифмическим обозначениям (pH, pOH, pK).

5.3. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ

Согласно приведенному в гл. 2 определению Аррениуса, кислота представляет собой вещество, повышающее концентрацию ионов водорода в водном растворе, а основание вещество, повышающее концентрацию гидроксидных ионов. Более общее определение кислот и оснований было предложено в 1923 г. Бренстедом и Лаури. Определение Бренстеда – Лаури применимо не только к водным, но и к неводным растворам. Согласно Бренстеду – Лаури, *кислотой называется любое вещество, способное высвобождать ионы водорода, или протоны, а основанием любое вещество, способное соединяться с ионами водорода* и, *следовательно, удалять их из раствора*. Теперь, когда мы понимаем, что молекулы воды находятся в равновесии со своими диссоциированными ионами H^+ и OH^-, нетрудно убедиться, что в случае водных растворов оба определения оказываются эквивалентными. Кислоты, как в представлении Аррениуса, так и в представлении Бренстеда, являются веществами, высвобождающими ионы водорода. Если основание, в представлении Бренстеда, соединяется с ионами водорода, это значит, что в водном растворе оно смещает равновесие реакций (5-5) в сторону диссоциации до тех пор, пока не восстанавливается баланс. В результате образуются дополнительные гидроксидные ионы, и, таким образом, в водных растворах определение основания по Бренстеду совпадает с определением основания по Аррениусу.

В водных растворах кислоты могут характеризоваться как сильные или слабые. Сильные кислоты полнее диссоциированы, или ионизованы; к ним относятся такие водородсодержащие кислоты, как хлористоводородная кислота, HCl, и иодистоводородная кислота, HI, а также кислородсодержащие кислоты, например азотная, HNO_3, серная, H_2SO_4, и хлорная, $HClO_4$. Каждая из этих кислот теряет в растворе один протон, и константа ионизации кислоты K_a для всех них настолько велика ($> 10^2$), что в недиссоциированном состоянии остается слишком малое количество кислоты, не поддающееся измерению. (Ион HSO_4^- теряет второй протон и представляет собой слабую кислоту.)

Степень ионизации слабых кислот в водных растворах легко поддает-

ся измерению, поскольку они остаются не полностью диссоциированными. В качестве примеров (при 25°С) приведем следующие кислоты:

серная кислота: $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO^{2-}$
(вторичная ионизация)

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-2} \qquad (5\text{-}16)$$

фтористоводородная кислота: $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \qquad (5\text{-}17)$$

уксусная кислота: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \qquad (5\text{-}18)$$

цианистоводородная кислота: $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 4{,}9 \cdot 10^{-10} \qquad (5\text{-}19)$$

Разграничение кислот на сильные и слабые несколько условно. Ионизация HCl представляет собой не просто ее диссоциацию, это скорее результат успешной конкуренции между молекулами H_2O и ионами Cl^- за соединение с протонами H^+:

$$HCl + xH_2O \rightleftarrows H^+ \cdot (H_2O)_x + Cl^- \qquad (5\text{-}20)$$

В теории Бренстеда–Лаури *любое вещество, способное быть поставщиком, или донором, протонов, представляет собой кислоту, а любое вещество, способное присоединять протоны, т.е. акцептор протонов, является основанием* (рис. 5-3). Поэтому HCl обладает свойствами кислоты, а Cl^-–свойствами **сопряженного основания**. Поскольку HCl теряет протон легко, ее относят к сильным кислотам, а поскольку ион Cl^- обладает очень малым сродством к протону, его можно считать слабым основанием. В отличие от этого HCN–очень слабая кислота, потому что лишь небольшая часть молекул HCN высвобождает свой протон. Сопряженное этой кислоте основание CN^- является сильным основанием, так как оно обладает большим сродством к протону.

Вода–несколько более сильное основание, чем Cl^-, и когда она имеется в избытке, как, например, в водном растворе HCl, то способна отнять практически все протоны от молекул HCl, оставив их полностью нонизованными. Цианид-ион CN^-–гораздо более сильное основание, чем

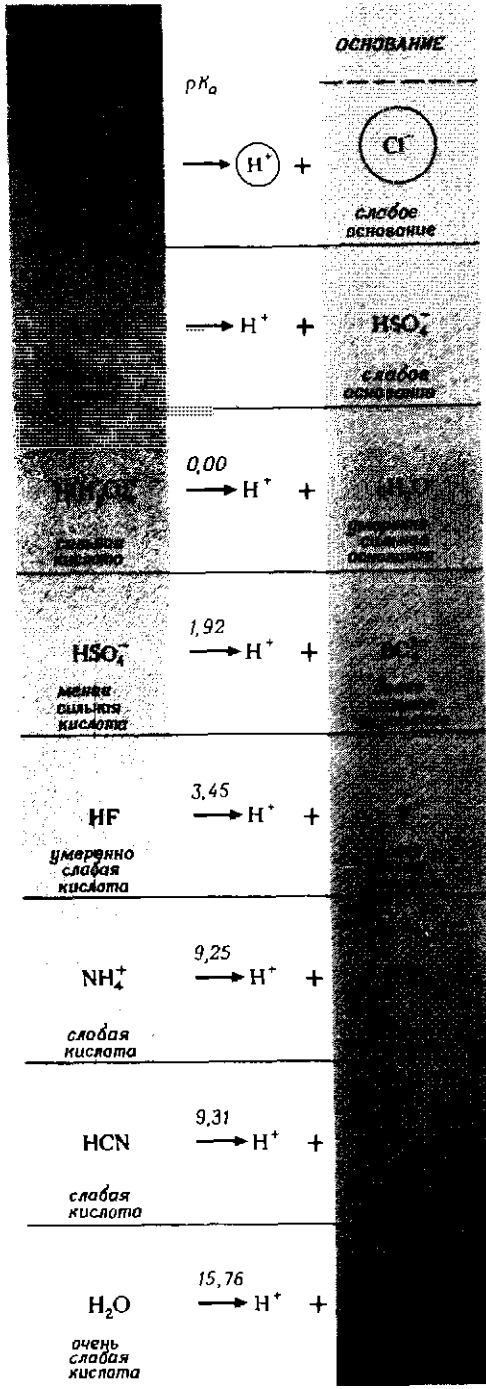


Рис. 5-3. Кислоты и основания по определению Бренстеда—Лаури. В теории Бренстеда—Лаури кислотой является любое вещество, высвобождающее в растворе протоны, а основанием – любое вещество, удаляющее из раствора протоны путем соединения с ними. HCl представляет собой сильную кислоту, потому что легко высвобождает протоны. Ион Cl^- – слабое основание, потому что он обладает небольшой склонностью соединяться с H^+. HCl и Cl^- могут рассматриваться как сопряженная пара кислота – основание.

H_2O, и поэтому лишь небольшая часть протонов из молекул HCN оказывается связанной с молекулами воды. Другими словами, HCN лишь слегка ионизуется в водном растворе, как об этом можно судить по константе ионизации этой кислоты, $K_a = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$.

Поскольку в водных растворах вода присутствует в большом избытке, любая кислота, сопряженное основание которой слабее, чем H_2O (т.е. имеет меньшее сродство к протону, чем H_2O), должна быть почти полностью ионизована. По этой причине невозможно установить различие между силой таких кислот, как HCl и $HClO_4$ (хлорная кислота) в водных растворах. Обе эти кислоты в водном растворе полностью диссоциированы и поэтому являются сильными кислотами. Однако в растворителях, обладающих меньшим сродством к протону, чем вода, можно установить различия между HCl и $HClO_4$. Если в качестве растворителя используется диэтиловый эфир, хлорная кислота по-прежнему обладает свойствами сильной кислоты, но HCl ионизуется лишь частично и, следовательно, оказывается слабой кислотой. Диэтиловый эфир не так сильно сольватирует протон, как вода (рис. 5-4). (**Сольватация** – это обобщение понятия гидратации, применяемое к любым, в том числе неводным растворителям.) Положение равновесия в реакции

$$HCl + xC_2H_5OC_2H_5 \rightleftarrows H^+ \cdot (C_2H_5OC_2H_5)_x + Cl^- \qquad (5\text{-}21)$$

настолько сильно сдвинуто влево, что HCl лишь частично диссоциирована в эфире. Лишь в столь сильной кислоте, как $HClO_4$, анион так слабо притягивается к протону, что отдает его эфиру, играющему роль растворителя-акцептора. Таким образом, используя неводные растворители, можно установить отличия в кислотности (т.е. в сродстве к протону), маскируемые в водных растворах. Это маскирующее влияние растворителей, например воды, на относительную силу кислот называется **выравнивающим действием** растворителя.

В табл. 5-3 указаны константы ионизации ряда кислот в водных растворах; там же приведены оценки K_a для сильных кислот, «маскируемые» растворителем в водном растворе. Диссоциация протонированного растворителя H_3O^+ на гидратированные протоны и H_2O представляет собой просто миграцию протонов от одних молекул воды к другим и должна характеризоваться константой равновесия $K_{равн} = 1{,}00$. Если в качестве растворителя используется аммиак, все кислоты, сопряженные основания которых слабее, чем NH_3, вследствие выравнивающего действия растворителя окажутся полностью ионизованными сильными кислотами. Таким образом, как фтористоводородная, так и уксусная кислоты в жидком аммиаке являются сильными кислотами.

Выравнивающее действие растворителя и различие между сильными и слабыми кислотами можно лучше понять, рассматривая рис. 5-4. Свойства сильных и слабых кислот зависят не только от собственных свойств их молекул, но и от растворителя, в котором они находятся. Но в водном растворе разница между ними вполне ощутима. Если обсуждение ограни-

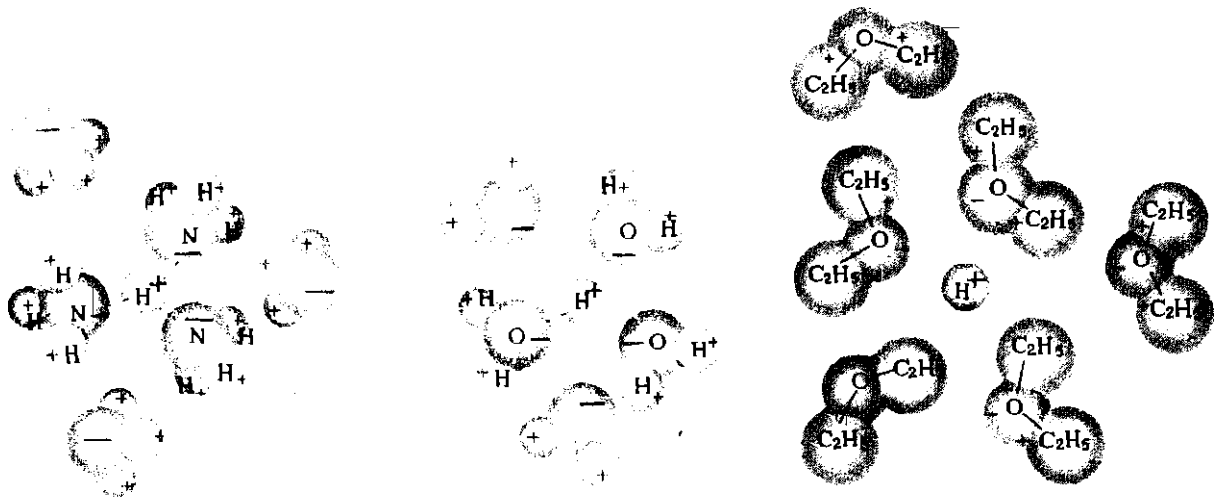


Рис. 5-4. Относительная прочность сольватации иона водорода в жидком аммиаке (*а*), воде (*б*) и диэтиловом эфире (*в*). Связь между протоном и сольватирующими молекулами аммиака чрезвычайно прочна, поэтому жидкий аммиак отщепляет протоны даже от тех веществ, которые в водном растворе являются лишь слабыми кислотами, и превращает их в сильные кислоты. В отличие от этого диэтиловый эфир настолько слабо сольватирует протон, что многие вещества, растворы которых в воде представляют собой сильные кислоты, в диметиловом эфире способны удерживать свои протоны и оказываются в нем лишь частично диссоциированными слабыми кислотами. Знаки плюс и минус означают частичные заряды, обусловленные локальным дефицитом и избытком электронов соответственно.

Таблица 5-3

Константы диссоциации[а] некоторых кислот при 25 °С

Кислота[б]	HA	A⁻	K_a	pK_a
Хлорная	$HClO_4$	ClO_4^-	$\sim 10^{+8}$	~ -8
Марганцевая	$HMnO_4$	MnO_4^-	$\sim 10^{+8}$	~ -8
Хлорноватая	$HClO_3$	ClO_3^-	$\sim 10^{+3}$	-3
Азотная	HNO_3	NO_3^-		
Бромистоводородная	HBr	Br⁻		
Хлористоводородная	HCl	Cl^-		
Серная (1)	H_2SO_4	HSO_4^-		
Гидратированный протон или протонированный растворитель	H^+	H_2O (растворитель)	1,0	0,00
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	$2 \cdot 10^{-1}$	0,70
Щавелевая (1)	HOOC—COOH	HOOC—COO^-	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	1,23
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	$3{,}32 \cdot 10^{-2}$	1,48
Сернистая (1)	H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	1,81
Серная (2)	H_2SO_4	SO_4^{2-}	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	1,92
Ортофосфорная (1)	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$	2,12
Бромуксусная	$CH_2BrCOOH$	CH_2BrCOO^-	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$	2,69
Малоновая (1)	$HOOC\text{-}CH_2COOH$	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	2,83
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	2,85
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Фтористоводородная	HF	F^-	$3{,}53 \cdot 10^{-4}$	3,45
Муравьиная	HCOOH	$HCOO^-$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Бензойная	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Щавелевая (2)	$HOOC\text{—}COO^-$	$^-OOC\text{-}COO^-$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уксусная	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Малоновая (2)	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	$^-OCC\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	$2{,}03 \cdot 10^{-6}$	5,69
Угольная (1)	$CO_2 + H_2O$	HCO_3^-	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,37
Сернистая (2)	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1{,}02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Сероводородная (1)	H_2S	HS^-	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Ортофосфорная (2)	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6{,}23 \cdot 10^{-8}$	7,21
Ион аммония	NH_4^+	NH_3	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Цианистоводородная	HCN	CN^-	$4{,}93 \cdot 10^{-10}$	9,31
Ион серебра	$Ag^+ + H_2O$	AgOH	$9{,}1 \cdot 10^{-11}$	10,04
Угольная (2)	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$5{,}61 \cdot 10^{-11}$	

Продолжение табл. 5-3

Кислота[б]	HA	A^-	K_a	pK_a
Пероксид водорода	H_2O_2	HO_2^-	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	11,62
Сероводородная (2)	HS^-	S^{2-}	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,96
Ортофосфорная (3)	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Вода[в]	H_2O	OH^-	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	15,76

[а] HA означает кислотную форму. Кислоты расположены в таком порядке, что в направлении сверху вниз сила кислот уменьшается. A^- сопряженное кислоте основание; сила оснований сверху вниз возрастает. Общий вид уравнения равновесия $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$; константа равновесия определяется выражением

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad pK_a = -\lg K_a$$

[б] Обозначение (1) указывает, что речь идет о первичной диссоциации или о первичной реакции с переносом протона; (2) означает вторичную диссоциацию, а (3) – третичную диссоциацию.

[в] В это значение K_a явно включена $[H_2O] = 55{,}6$ моль·л$^{-1}$ в знаменателе в целях соответствия другим табличным данным. Обычное значение K_a получается с учетом того, что $55{,}6 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16} = 1{,}0 \cdot 10^{-14} = K_{H_2O}$.

чивается только водными растворами (как это делается в остальной части данной главы), вполне целесообразно проводить такое различие и рассматривать оба класса кислот порознь.

5-4. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ОСНОВАНИЯ

По определению Аррениуса основание это вещество, уменьшающее концентрацию ионов водорода в растворе. Гидроксид натрия, гидроксид калия и подобные им соединения представляют собой основания, потому что они полностью растворяются и диссоциируют в водном растворе с образованием гидроксидных ионов:

$$\begin{aligned} NaOH &\rightleftarrows Na^+ + OH^- \\ KOH &\rightleftarrows K^+ + OH^- \end{aligned} \qquad (5\text{-}22)$$

Эти избыточные гидроксильные ионы нарушают равновесие диссоциации воды и соединяются с протонами, всегда имеющимися в чистой воде:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_a} < 10^{-7} \qquad (5\text{-}23)$$

По более общему определению Бренстеда–Лаури гидроксид-ион сам представляет собой основание, потому что он соединяется с протоном. Роль положительных ионов Na^+ и K^+ при этом сводится лишь к поддер-

жанию необходимой электрической нейтральности химического вещества в целом.

Все гидроксиды щелочных металлов (Li, Na, K) растворяются и полностью диссоциируют в водном растворе, образуя одинаковое, с точки зрения теории Бренстеда – Лаури, основание (OH^-). Эти гидроксиды представляют собой сильные основания, подобно тому как рассмотренные выше вещества HCl и HNO_3 являются сильными кислотами. Соединяться с протонами в растворе могут и другие вещества, такие, как аммиак и многие органические азотсодержащие соединения; все они также обладают, согласно представлениям Бренстеда – Лаури, свойствами оснований. Обычно эти вещества представляют собой более слабые основания, чем гидроксид-ион, потому что они не так сильно притягивают к себе протоны. Например, конкуренция аммиака с OH^- за обладание протонами приносит аммиаку лишь частичный успех. Только часть имеющегося аммиака может присоединять протоны H^+, и поэтому реакция

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ \tag{5-24}$$

имеет константу равновесия, вполне поддающуюся измерению.

Нет никаких причин, по которым нельзя было бы описывать эту реакцию при помощи константы кислотно-основного равновесия, как это сделано для кислот в табл. 5-3. Согласно теории Бренстеда – Лаури, ион аммония NH_4^+ представляет собой **сопряженную кислоту** основания NH_3. Совсем не обязательно, чтобы в кислотно-осиовной паре нейтральной была именно кислота, а основание несло на себе электрический заряд, как это имеет место в парах HCl/Cl^- и HCN/CN^-. Ион NH_4^+ можно отнести к кислотам, точно так же как HCl или HCN, и хотя эта кислота слабее, чем HCl, но она оказывается сильнее, чем HCN. Таким образом, реакцию аммиака с протоном можно рассматривать как диссоциацию кислоты:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$
$$K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ (из табл. 5-3)} \tag{5-25}$$

или, если мы хотим сконцентрировать внимание на основных свойствах NH_3,

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$
$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{K_a} = 1{,}8 \cdot 10^{+9} \tag{5-26}$$

Однако в химии очень прочно укоренилась старая кислотно-основная терминология, введенная Аррениусом, и это следует иметь в виду. Аррениус представлял себе основание как вещество, высвобождающее в водном растворе ионы OH^-. Это действительно происходит с гидроксидами ще-

лочных металлов, например NaOH,

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^- \quad (5\text{-}27)$$

Но как обстоит дело с NH_3? Откуда здесь появиться гидроксидиым ионам? Аррениус полагал, что при растворении аммиака в воде происходит реакция

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad (5\text{-}28)$$

Таким образом, вопрос с NH_3 улаживался, если предположить, что сначала образуется промежуточный комплекс, гидроксид аммония, который затем диссоциирует, подобно любому другому гидроксиду. Разница между ним и, скажем, гидроксидом натрия заключается лишь в том, что NaOH представляет собой сильное основание, которое диссоциирует в водном растворе полностью, а гидроксид аммония – слабое основание, диссоциирующее лишь частично. Аррениус ввел в рассмотрение константу диссоциации основания K_b, определяемую следующим образом:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$
$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (5\text{-}29)$$

где B обычно означает металл. Для аммиака константы K_a и K_b связаны соотношением:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+][OH^-][H^+]}{[NH_3][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad (5\text{-}30)$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-10}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad (5\text{-}31)$$

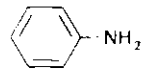
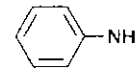
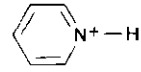
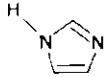
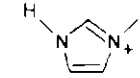
К сожалению, нет никаких доказательств того, что NH_3OH действительно существует как реальное соединение. Правильнее сказать, что полярная молекула аммиака в водном растворе гидратируется подобно любой другой полярной молекуле, образуя гидратный комплекс $NH_3 \cdot (H_2O)_x$. Аммиак NH_3 непосредственно соединяется с протоном или с молекулами воды

$$NH_3 + H^+ + xH_2O \rightleftarrows NH_4^+ \quad \text{(в кислых растворах)}$$
$$NH_3 + xH_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad \text{(в основных растворах)} \quad (5\text{-}32)$$

Тем не менее представления Аррениуса не сдают своих позиций в химии, и поэтому мы чаще будем пользоваться константами диссоциации K_b для

Таблица 5-4

Константы диссоциации* некоторых слабых оснований при 25°С

Основание	B	BH^+	K_a	pK_a
Анилин			$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Пиридин			$1{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,75
Имидазол			$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,05
Гидразин	N_2H_4	$N_2H_5^+$	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Аммиак	NH_3	NH_4^+	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3NH^+$	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,19
Метиламин	$CH_3—NH_2$	$CH_3NH_3^+$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,27

* Если B обозначает основание, равновесие описывается уравнением $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$, в котором BH^+ представляет собой сопряженную основанию B кислоту. Основания расположены в таком порядке, что *при движении сверху вниз сила оснований возрастает, а сила сопряженных им кислот, наоборот,* уменьшается. Выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}; \qquad pK_b = -\lg K_b.$$

слабых оснований, чем константами диссоциации K_a сопряженных им кислот. Как правило, полностью диссоциирующие сильные основания, с которыми нам предстоит встречаться,—это гидроксидные соединения, а к числу слабых оснований относятся аммиак и органические азотсодержащие соединения, подобные перечисленным в табл. 5-4. Константу K_b всегда можно определить при помощи констант K_a и K_{H_2O}, если воспользоваться соотношением

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O} \tag{5-33}$$

5.5. РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ И ТИТРОВАНИЕ

При добавлении в воду некоторого количества сильной кислоты наблюдается такой же эффект, как при добавлении того же количества ионов водорода, так как кислота полностью диссоциирует.

Пример 4

Какова концентрация ионов водорода в 0,010 М растворе азотной кислоты? Чему равен pH этого раствора?

Решение

$$[H^+] = 0{,}010 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$pH = -\lg 10^{-2} = 2{,}00$$

Раствор имеет довольно высокую кислотность.

Пример 5

Каковы концентрация ионов водорода и pH в 0,0050 М растворе гидроксида натрия?

Решение

Вклад в концентрацию гидроксидных ионов от полностью диссоциированного NaOH равен

$$[OH^-] = 0{,}0050 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Столь высокая концентрация гидроксидных ионов подавляет нормальную диссоциацию воды и смещает равновесие диссоциации воды влево:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Концентрацию ионов водорода можно вычислить при помощи выражения для константы диссоциации воды, из которого следует, что

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0{,}0050} = 2{,}0 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$pH = -\lg 2{,}0 - \lg 10^{-12} = -0{,}30 + 12{,}0 = 11{,}7$$

Раствор имеет довольно высокую основность.

Пример 6

Определите pH раствора, полученного смешением равных объемов двух растворов, описанных в примерах 4 и 5.

Решение

При смешении равных объемов двух растворов концентрация каждого из растворенных веществ уменьшается вдвое, так как окончательный объем раствора вдвое больше объема каждого из исходных растворов. Поэтому полученный указанным образом раствор должен иметь концентрацию 0,0050 М азотной кислоты и 0,0025 М гидроксида натрия. Но кислота и основание реагируют и нейтрализуют друг друга до тех пор, пока какой-нибудь из этих реагентов не окажется полностью

израсходованным; реакция протекает по уравнению

$$H^+ + NO_3^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + NO_3^- + Na^+$$

или, если учесть, что ионы натрия и нитрат-ионы не принимают участия в реакции нейтрализации, просто

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

В данном случае в растворе в меньшем количестве присутствует гидроксид натрия. Когда все это основание окажется полностью нейтрализованным, в растворе еще останется избыток азотной кислоты:

$$0{,}0050 - 0{,}0025 = 0{,}0025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Следовательно, концентрация ионов водорода и pH раствора равны

$$[H^+] = 0{,}0025 = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$pH = -\lg 2{,}5 + 3{,}0 = 2{,}6$$

Пример 7

Сколько миллилитров 0,10 М раствора HCl следует добавить к 200 мл 0,0050 М раствора KOH, чтобы довести его pH до 10,0?

Решение

До добавления HCl раствор гидроксида калия имел pH 11,7, как в примере 5. Обозначим через y число миллилитров раствора HCl, необходимое, чтобы довести pH раствора до 10,0. Поскольку 0,0050 моль · л$^{-1}$ то же самое, что и 0.0050 моль · л$^{-1}$, полное число миллимолей имевшегося вначале раствора KOH равно

$$n_{KOH} = 0{,}0050 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 200 \text{ мл} = 1{,}0 \text{ ммоль}$$

Полное число миллимолей HCl, которое необходимо добавить к раствору KOH, равно

$$n_{HCl} = 0{,}10 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot y \text{ мл} = 0{,}10\, y \text{ ммоль}$$

Поскольку окончательный раствор должен быть основным, $n_{KOH} > n_{HCl}$. Результирующее количество гидроксидных ионов, которое останется после частичной нейтрализации KOH раствором HCl, составит

$$n_{основ} = n_{KOH} - n_{HCl} = 1{,}0 - 0{,}10\, y$$

Окончательный объем раствора должен стать равным

$$V = 200 + y \text{ мл}$$

и, следовательно, окончательная концентрация гидроксидных ионов

$$[OH^-] = \frac{n_{основ}}{V} = \frac{1{,}0 - 0{,}10\, y}{200 + y}$$

Поскольку окончательное значение pH раствора должно быть 10,0, это означает, что его pOH равен 4,0 и, следовательно, $[OH^-] = 10^{-4}$ моль · л$^{-1}$. Отсюда

$$\frac{1{,}0 - 0{,}10\,y}{200 + y} = 10^{-4}$$

и, стало быть, к исходному раствору придется добавить

$$y = 9{,}8 \text{ мл } 0{,}10 \text{ М раствора HCl}$$

Титрование и кривые титрования

Если смешать равное число эквивалентов сильной кислоты и сильного основания, они полностью нейтрализуют друг друга и раствор приобретет pH, равный 7,0. Как мы уже знаем из гл. 2, на этом основан метод титрования, применяемый для измерения имеющихся количеств кислоты или основания.

Пример 8

150 мл раствора HCl неизвестной концентрации титруют 0,10 М раствором NaOH. Для нейтрализации кислоты потребовалось 80 мл раствора основания. Сколько молей HCl в исходном растворе и какова его концентрация?

Решение

При титровании израсходовано следующее число миллимолей основания:

$$n_{NaOH} = 0{,}10 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 80 \text{ мл} = 8{,}0 \text{ ммоль}$$

Точно таким же должно быть и число миллимолей кислоты в исходном растворе, если нейтрализация была полной.

Следовательно, исходная концентрация HCl равна

$$[HCl]_0 = \frac{8{,}0 \text{ ммоль}}{150 \text{ мл}} = 0{,}053 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1} \text{ (или моль} \cdot \text{л}^{-1})$$

Обычно для определения конечной точки титрования (точки, в которой происходит полная нейтрализация раствора) пользуются каким-либо кислотно-основным **индикатором.** В качестве индикаторов используются слабые органические кислоты или основания, имеющие различную окраску в ионизованном и нейтральном состояниях (или в двух ионизованных состояниях). Если изменение окраски индикатора происходит приблизительно при pH 7, то, добавив несколько капель раствора индикатора к титруемому раствору, можно проследить за измененнем его окраски в конечной точке титрования. В разделе, посвященном слабым кислотам (см. ниже), будут рассмотрены некоторые распространенные индикаторы. Обнаружение момента изменения окраски индикатора и связанной с ним конечной точки титрования не требует большой точности, поскольку при полной нейтрализации раствора его pH скачкообразно изменяется сразу на несколько единиц. Это существенно облегчает работу химиков-аналитиков, поэто-

му следует подробнее проследить за изменением pH во время титрования. С этой целью проведем расчеты, необходимые для построения кривой титрования типичной сильной кислоты сильным основанием.

Пример 9

50 мл 0,10 М раствора HNO_3 титруют 0,10 М раствором KOH, пользуясь лабораторным оборудованием, показанным на рис. 2-3. Рассчитайте зависимость pH раствора от добавляемого объема KOH (v в миллилитрах).

Решение

Требуемый расчет легче провести в три стадии: до нейтрализации, при нейтрализации (конечная точка титрования) и после нейтрализации. На стадии, предшествующей нейтрализации, следует вычислить, сколько основания добавляется к раствору, и, полагая, что все это основание используется для частичной нейтрализации кислоты, рассчитать, сколько кислоты останется не нейтрализованной; такие расчеты следует проделать для ряда объемов добавляемого раствора основания. Расчеты проводятся по следующей схеме:

Исходное количество кислоты: $n_{HNO_3} = 50$ мл $\cdot$ 0,10 ммоль $\cdot$ мл$^{-1}$ = 5,0 ммоль

Добавляемое количество основания: $n_{KOH} = v$ мл $\cdot$ 0,10 ммоль $\cdot$ мл$^{-1}$

Оставшееся количество кислоты: $n_{кисл} = 5{,}0$ ммоль $- 0{,}10\,v$ ммоль

Конечный объем: $V = (50 + v)$ мл

Конечная концентрация ионов водорода:

$$[H^+]_{конеч} = \frac{5{,}0 - 0{,}10\,v}{50 + v} = \frac{50 - v}{50 + v}(0{,}10) \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$$

Результаты расчетов $[H^+]$ для различных значений v представлены в табл. 5-5 и в графической форме – на рис. 5-5 (светлые кружки в левой части рисунка). В конечной точке титрования количества кислоты и основания совпадают и pH раствора становится равным 7,0. После прохождения конечной точки титрования необходимо лишь вычислить, сколько основания добавляется свыше того, что потребовалось для нейтрализации кислоты, и воспользоваться этим избыточным количеством для вычисления $[OH^-]$, pOH и, наконец, pH. Расчеты проводятся по следующей схеме:

Исходное количество кислоты: $n_{HNO_3} = 5{,}0$ ммоль (как прежде)

Добавляемое количество основания: $n_{KOH} = v$ мл $\cdot$ 0,10 ммоль $\cdot$ мл$^{-1}$

Избыточное количество основания: $n_{основ} = (0{,}10\,v - 5{,}0)$ ммоль

Конечный объем раствора: $V = (50 + v)$ мл

Конечная концентрация гидроксидных ионов:

$$[OH^-] = \frac{0{,}10\,v - 5{,}0}{50 + v} = \frac{v - 50}{v + 50}(0{,}10) \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$$

Результаты проведенных таким образом расчетов для нескольких значений v и соответствующие значения pH приведены в табл. 5-5 и в графической форме – на рис. 5-5 (зачерненные кружки в правой части рисунка). Теперь понятно, почему подобный метод титрования не слишком сильно зависит от выбора индикатора. Для

Таблица 5-5

Результаты титрования 50 мл 0,10 М раствора азотной кислоты 0,10 М раствором гидроксида калия

Перед достижением точки титрования

добавляемый объем v основного раствора, мл	$\frac{50 - v}{50 + v}$	$[H^+]$	pH
0	1,00	0,100	1,00
10	40/60	0,067	1,18
20	30/70	0,043	1,37
30	20/80	0,025	1,60
40	10/90	0,011	1,95
45	5/95	0,0053	2,28
48	2/98	0,0020	2,69
49	1/99	0,0010	3,00
49,9	0,1/99,9	0,0001	4,00
49,99	0,01/99,99	0,00001	5,00

После достижения точки титрования

добавляемый объем v основного раствора, мл	$\frac{v - 50}{v + 50}$	$[OH^-]$	pOH	pH
50,01	0,01/100,01	0,00001	5,00	9,00
50,1	0,1/100,1	0,0001	4,00	10,00
51	1/101	0,0010	3,00	11,00
52	2/102	0,0020	2,71	11,29
55	5/105	0,0048	2,32	11,68
60	10/110	0,0091	2,04	11,96
70	20/120	0,0167	1,78	12,22
80	30/130	0,023	1,64	12,36
90	40/140	0,029	1,54	12,46
100	50/150	0,033	1,48	12,52

него вполне подходит любой индикатор, меняющий свою окраску в интервале значений pH от 4 до 10.

Титрование слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой представляет собой более сложный процесс, потому что слабый титрант диссоциирован лишь частично. В таком случае приходится рассматривать равновесие диссоциации, обсуждаемое в следующем

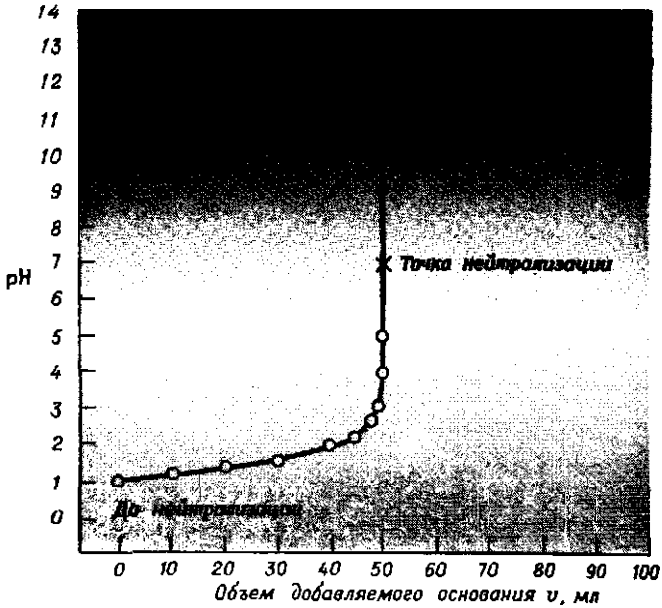


Рис. 5-5. Кривая титрования типичной сильной кислоты и сильного основания. Порцию 50 мл 0,10 М раствора HNO_3 титруют постепенным добавлением 0,10 М раствора KOH. Данные, полученные путем расчета этого титрования, приведены в табл. 5-5. Следует обратить внимание на очень быстрое изменение pH вблизи конечной точки титрования, т.е. вблизи точки нейтрализации кислоты основанием. Любой кислотно-основный индикатор, изменяющий окраску между pH 4 и 10, можно использовать для обнаружения конечной точки такого титрования.

разделе. В данной главе нам не придется иметь дело с подобными титрованиями, но они рассматриваются в приложении 5, где приводится пример кривой титрования, соответствующей рис. 5-5.

5-5. РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Поскольку слабые кислоты диссоциируют в воде лишь частично, слабая кислота, например уксусная, создает в водном растворе меньшую концентрацию ионов водорода, чем полная концентрация добавляемой в раствор кислоты. В таких случаях для определения концентрации ионов водорода и проведения связанных с этим расчетов приходится обращаться к выражению для константы диссоциации слабой кислоты. Чтобы пояснить сказанное, вычислим pH 0,0100 М раствора уксусной кислоты. Из примера 4, в котором рассматривалась азотная кислота, нам известно, что 0,0100 М раствор сильной кислоты имеет pH 2,00. Поскольку уксусная кис-

лота слабая и, следовательно, диссоциирует лишь частично, 0,0100 М раствор этой кислоты должен иметь более низкую концентрацию ионов водорода, чем 0,0100 М, а pH этого раствора должен быть больше 2,0.

Ацетатный ион, CH_3COO^-, часто записывают просто как Ac^-, а формулу недиссоциированной молекулы уксусной кислоты заменяют символом HAc, как будто речь идет о простой неорганической кислоте. (Наряду с этим также используются обозначения OAc^- и HOAc, указывающие, что уксусная кислота относится к оксикислотам, в которых диссоциирующий протон присоединен к атому кислорода.) Диссоциация HAc неполная

$$HAc \rightleftarrows H^+ + Ac^-$$

и описывается константой диссоциации

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \text{ (по данным табл. 5-3)}$$

Нам известна исходная концентрация c_0 недиссоциированной уксусной кислоты

$$c_0 = 0{,}0100 \text{ моль} \cdot л^{-1}$$

а также то, что в состоянии равновесия часть уксусной кислоты остается недиссоциированной, а часть ее ионнзуется, образуя ацетатные ноны Ac^-. Следовательно,

$$c_0 = [HAc] + [Ac^-] \text{ (уравнение материального баланса)}$$

Мы получили так называемое **уравнение материального баланса**, утверждающее, что в процессе диссоциации не происходит изменения *общего* количества ацетатных молекул. Кроме того, известно, что концентрации ионов водорода и ацетатных ионов должны совпадать, поскольку единственным источником ионов H^+ в растворе является диссоцнирующая HAc. (Ионами H^+, обусловленными диссоциацией воды, можно пренебречь, поскольку наличие в растворе уксусной кислоты подавляет и без того незначительную нормальную диссоциацию воды.) Таким образом,

$$[H^+] = [Ac^-] \text{ (уравнение баланса зарядов)}$$

Теперь мы получили так называемое **уравнение баланса зарядов**, утверждающее, что суммарный заряд положительных ионов в растворе должен быть точно равен суммарному заряду отрицательных ионов. Воспользуемся этими данными о сохранении общего количества ацетатных молекул и об электроиейтральности раствора, чтобы упростить выражение для константы равновесия. Обозиачим искомую концентрацию водородных ионов $[H^+] = y$ и, воспользовавшись уравнением баланса зарядов, сразу же ис-

ключим из рассмотрения концентрацию ацетатных ионов. Тогда

$$K_a = \frac{y^2}{[\mathrm{HAc}]} \quad \text{(выражение для константы равновесия)}$$

$$c_0 = [\mathrm{HAc}] + y \quad \text{(уравнение материального баланса)}$$

Из второго уравнения следует, что концентрация недиссоциированной HAc должна быть равна ее исходной концентрации c_0 за вычетом диссоциированной части y

$$[\mathrm{HAc}] = c_0 - y$$

Это позволяет записать выражение для константы равиовесия в виде

$$K_a = \frac{y^2}{c_0 - y} \tag{5-34}$$

Подставляя в это выражение значение K_a для уксусной кислоты из табл. 5-3, получим

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y^2}{0{,}0100 - y}$$

откуда

$$y^2 + 1{,}76 \cdot 10^{-5} y - 1{,}76 \cdot 10^{-7} = 0$$

Мы получили квадратное уравнение вида $ay^2 + by + c = 0$, решения которого находят по формуле

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \tag{5-35}$$

В нашем случае $a = 1$, $b = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ и $c = 1{,}76 \cdot 10^{-7}$, так что

$$y = \frac{-1{,}76 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{3{,}10 \cdot 10^{-10} + 7{,}04 \cdot 10^{-7}}}{2}$$

или

$$y = \frac{-1{,}76 \cdot 10^{-5} \pm 8{,}39 \cdot 10^{-4}}{2}$$

Из двух найденных решений имеет смысл лишь положительное, так как отрицательных концентраций не существует. Таким образом, мы получаем

$$y = 4{,}11 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

При определенных физических условиях можно воспользоваться для решения подобных задач приближенным подходом, позволяющим обойтись без решения квадратного уравнения. В данном случае, исходя из того, что уксусная кислота должна быть лишь частично диссоциирована, в знаменателе выражения для константы равновесия K_a можно пренебречь величиной

y, полагая, что она мала по сравнению с общей концентрацией кислоты 0,0100 моль · л $^{-1}$; таким образом, мы приближенно считаем концентрацию недиссоциированной кислоты равной общей концентрации ацетатных молекул. Это предположение позволяет записать

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y^2}{0{,}0100}$$

откуда нетрудно получить приближенный ответ:

$$y = 4{,}2 \cdot 10^{-4} = 0{,}00042 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Это достаточно близко к точному ответу 0,000411 моль · л $^{-1}$. Теперь можно быстро улучшить приближенный ответ, введя его в знаменатель выражения для константы равновесия, где стоит концентрация недиссоциированной уксусной кислоты:

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y^2}{0{,}0100 - 0{,}00042}$$

откуда

$$y = 4{,}11 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Повторение такого приема до тех пор, пока ответ не перестанет изменяться при переходе от предыдущего цикла к следующему, называется **методом *последовательных приближений***. Если удается достаточно точно предсказать степень диссоциации слабой кислоты, можно решить задачу о ее равновесии в растворе приближенно и затем быстро ввести в ответ поправку, вместо того чтобы тратить время на решение квадратного уравнения. Если же наши исходные предположения не слишком точны, для получения неизменяющегося значения y могут потребоваться два или три цикла последовательных приближений.

Как показывают полученные выше результаты, уксусная кислота, имеющая концентрацию 0,0100 М, действительно лишь слегка диссоцинрована. Из исходных 0,0100 моль · л $^{-1}$ диссоциировано только 0,000411 моль · л $^{-1}$, а 0,0096 моль · л $^{-1}$ остается в виде растворенных, но недиссоциированных молекул HAc. Степень диссоциации (в процентах) равна

$$\frac{4{,}11 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}}{0{,}0100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} \cdot 100 = 4{,}11\%$$

Поскольку концентрация ионов водорода $[H^+] = 4{,}11 \cdot 10^{-4}$ М, pH обсуждаемого раствора равен 3,39.

Посмотрим теперь, что произойдет, если разбавить раствор уксусной кислоты. Уменьшится или увеличится при этом степень диссоциации? Повысится или понизится pH раствора?

Пример 10

Определите pH и степень диссоциации 0,00100 М раствора уксусной кислоты.

Решение

Выражение для константы равновесия остается прежним

$$K_a = \frac{y^2}{c_0 - y}$$

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y^2}{0{,}00100 - y}$$

Если пренебречь y по сравнению с c_0, получится приближенное выражение

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y^2}{0{,}00100}$$

откуда

$$y = 1{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

а если подставить этот результат для уточнения концентрации недиссоциированной HAc, получим

$$y = 1{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Использование нового значения y для уточнения c_0 во втором цикле приближенного решения не вносит изменений в значение y, так что продолжать поиск нового приближенного решения больше не следует. Из найденного ответа следует, что pH раствора равен 3,91 вместо прежнего значения 3,39, а степень диссоциации

$$\frac{1{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}}{0{,}00100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} \cdot 100 = 12{,}4\%$$

Хотя концентрация ионов водорода при разбавлении слабой кислоты уменьшается (об этом свидетельствует высокое значение pH), в диссоциированном на ионы состоянии оказывается бóльшая доля молекул HAc. Здесь мы снова сталкиваемся с проявлением принципа Ле Шателье. Если разбавляют раствор, содержащий HAc, H^+ и Ac^-, и тем самым уменьшают общую концентрацию всех ионов и молекул, равновесие проявляет тенденцию к самоподдерживанию и реакция смещается в направлении увеличения общей концентрации растворенных частиц всех видов. Сопоставьте это поведение раствора с влиянием повышения давления на равновесие диссоциации газообразного аммиака, рассмотренным в гл. 4.

Индикаторы

Индикатор представляет собой слабую кислоту (или слабое основание), которое обладает резко различающейся окраской в диссоциированном и недиссоциированном состояниях. На рис. 5-6 показано молекулярное строение красителя метилового оранжевого – сложного органического соединения, имеющего красную окраску в своей нейтральной неионизованной форме и желтую окраску в ионизованной форме. Условно его можно обозначить как слабую кислоту HIn, которая диссоциирует по уравнению

$$\underset{\text{красный}}{HIn} \rightleftarrows \underset{\text{желтый}}{H^+ + In^-}$$

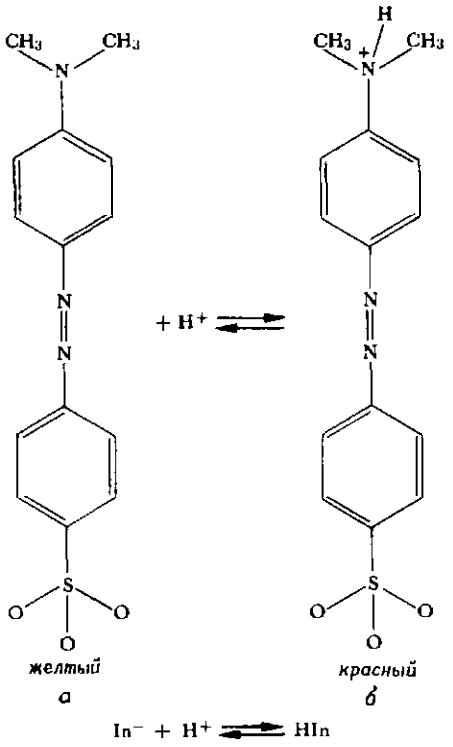


Рис. 5-6. Кислотно-основный индикатор метиловый оранжевый в основной (*а*) и кислотной (*б*) формах. Различная окраска двух форм, желтая и красная, дает возможность использовать метиловый оранжевый для грубого определения pH раствора, в который он введен. Сложную структуру метилового оранжевого можно символически обозначить как In^-, что позволяет записать его соединение с протоном в виде упрощенного уравнения, приведенного под структурными формулами.

Добавление в раствор кислоты смещает равновесие диссоциации индикатора влево, а добавление основания смещает это равновесие вправо. Следовательно, метиловый оранжевый имеет красную окраску в кислых растворах и желтую – в основных. Интенсивность окраски таких индикаторов, как метиловый оранжевый, настолько велика, что она хорошо заметна даже при введении в раствор очень небольшого количества индикатора, неспособного существенно повлиять на pH раствора. Отношение концентраций диссоциированной и недиссоциированной форм индикатора зависит от концентрации ионов водорода в растворе, как это видно из выражения для константы диссоциации индикатора

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \qquad (5\text{-}36)$$

и, следовательно,

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H^+]} \qquad (5\text{-}37)$$

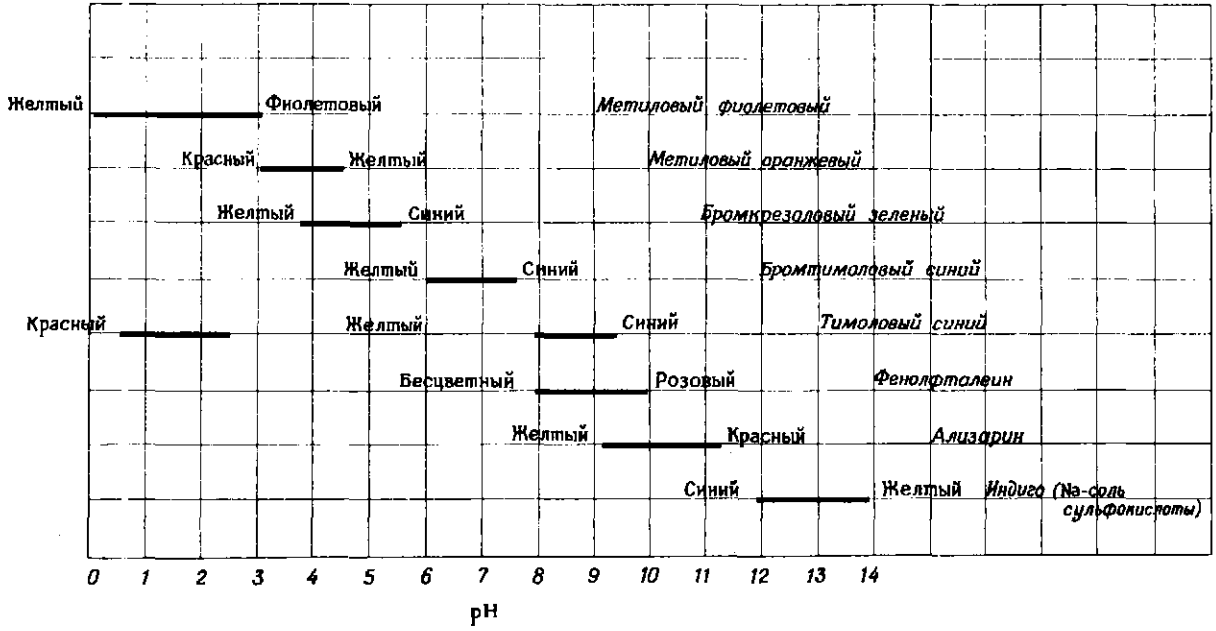


Рис. 5-7. Диапазоны pH, в которых происходит изменение окраски некоторых распространенных кислотно-основных индикаторов. Выбор индикатора для кислотно-основного титрования определяется ожидаемым pH в конечной точке титрования и диапазоном резкого изменения pH при ее прохождении.

откуда

$$\lg \frac{[In^-]}{[HIn]} = pH - pK_a \qquad (5\text{-}38)$$

Для метилового оранжевого $K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ и $pK_a = 3{,}8$. Это означает, что при pH = 3,8 нейтральная (красная) и диссоциированная (желтая) формы индикатора присутствуют в растворе в равных концентрациях. Человеческий глаз чувствителен к изменениям окраски, соответствующим изменению отношения концентраций приблизительно в 100 раз, т. е. изменению pH на две единицы. При pH ниже 2,8 раствор, содержащий метиловый оранжевый, имеет красную окраску, а при pH выше 4,8 он имеет ясно различимую желтую окраску. Как можно видеть из рис. 5-5, изменение окраски индикатора при изменении pH раствора на две единицы вполне достаточно для титрования сильных кислот и оснований.

Метиловый оранжевый может быть использован в качестве индикатора при титровании, изображенном на рис. 5-5, несмотря на то что его pK_a сильно отличается от pH в конечной точке титрования сильных кислот и оснований, равного 7,0, по той причине, что изменение pH в конечной точке титрования очень велико. При титровании слабых кислот дело обстоит по-иному, и следует подбирать индикатор с pK_a более близким к ожидаемому pH в конечной точке титрования. На рис. 5-7 показаны диапазоны pH, в которых происходит изменение окраски различных индикаторов. Наиболее удобным и распространенным индикатором является фенолфталеин, который переходит из бесцветной формы в розовую в диапазоне pH от 8 до 10.

Влияние диссоциации воды на $[H^+]$

При обсуждении диссоциации сильных и слабых кислот ничего не упоминалось о влиянии самодиссоциации воды на концентрацию ионов водорода в растворе. Молчаливо предполагалось, что все ионы H^+ образуются только диссоциирующей кислотой. Это предположение справедливо во всех случаях, кроме сильно разбавленных растворов очень слабых кислот типа HCN. Введение поправки, учитывающей самодиссоциацию воды, необходимо лишь в редких случаях, и поэтому оно не рассматривается в настоящей главе. Полное рассмотрение этого вопроса вынесено в приложение 5.

Что произойдет со слабой кислотой, например уксусной, если добавить к ней немного ацетата натрия (NaAc), представляющего собой соль сильного основания (NaOH) и уксусной кислоты? Эта соль растворится и полностью диссоциирует на ионы натрия и ацетат-ионы. Пользуясь принципом Ле Шателье, можно ожидать, что добавленные ацетатные ионы

сместят равновесие слабой уксусной кислоты в сторону меньшей диссоциации. Это и происходит в действительности. Выражение для константы диссоциации кислоты не изменяется

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \tag{5-39}$$

Однако теперь в растворе имеются два источника ацетатных ионов: NaAc и HAc. Концентрация ацетатных ионов, поставляемых ацетатом натрия, совпадает с молярной концентрацией этой соли c_s, поскольку соль диссоциирует полностью. Концентрация ацетатных ионов, образуемых уксусной кислотой, совпадает с концентрацией водородных ионов в растворе, так как при диссоциации каждой молекулы HAc наряду с ионом Ac^- образуется 1 протон. Следовательно, полная концентрация ацетатных ионов в растворе

$$[Ac^-]_{полн} = [Ac^-]_{NaAc} + [Ac^-]_{HAc} = c_s + [H^+] \tag{5-40}$$

(Здесь мы по-прежнему пренебрегаем протонами, образующимися в результате самодиссоциации воды.) Концентрация неионизованной уксусной кислоты равна ее полной концентрации c_a за вычетом концентрации диссоциировавших из нее ацетат-ионов:

$$[HAc] = c_a - [Ac^-]_{HAc} = c_a - [H^+] \tag{5-41}$$

Если обозначить концентрацию водородных ионов в растворе через y, получим

$$K_a = \frac{y(c_s + y)}{(c_a - y)} \tag{5-42}$$

Если концентрация добавляемой соли c_s равна нулю, полученное выражение переходит в обычную формулу для константы диссоциации слабой кислоты (5-34).

Пример 11

Определите pH и степень диссоциации 0,010 М раствора уксусной кислоты а) в отсутствие NaAc, б) в 0,0050 М растворе NaAc, в) в 0,010 М растворе NaAc.

Решение

Основываясь на принципе Ле Шателье, следует ожидать, что по мере добавления NaAc диссоциация HAc будет подавляться, и, следовательно, pH раствора должен возрастать, а степень диссоциации уксусной кислоты уменьшаться.

а) Ответ на первый вопрос уже известен из разд. 5-6, где показано, что pH 0,010 М раствора HAc равен 3,39, а степень диссоциации HAc составляет 4,11%.

б) При $c_s = 0{,}0050$ моль·л$^{-1}$ уравнение (5-42) дает

$$1{,}76 \cdot 10^{-5} = \frac{y(0{,}0050 + y)}{0{,}010 - y}$$

Полученное уравнение легче всего решить методом последовательных приближений. В первом приближении предположим, что y намного меньше чем 0,0050 и 0,010, и поэтому им можно пренебречь как в числителе, так и в знаменателе правой части уравнения. Это дает

$$y_1 = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}010}{0{,}0050} = 3{,}52 \cdot 10^{-5} = 0{,}000035 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Во втором приближении можно воспользоваться полученным значением y, чтобы «подкорректировать» величину 0,0050 до 0,005035, а величину 0,010 до 0,009965, после чего следует решить уравнение снова:

$$y_2 = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}009965}{0{,}005035} = 3{,}48 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Проводить расчет в третьем приближении необязательно, можно просто округлить результат до $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Итак,

$$\text{pH} = 5 - \lg 3{,}5 = 5 - 0{,}54 = 4{,}46$$

Степень диссоциации кислоты HAc $= \dfrac{3{,}5 \cdot 10^{-5}}{0{,}010} \cdot 100 = 0{,}35\%$.

в) При $c_s = 0{,}010$ моль·л$^{-1}$

$$y = [\text{H}^+] = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$\text{pH} = 4{,}75$$

Степень диссоциации HAc = 0,18%.

Таблица 5-6

Влияние добавления ацетата натрия к 0,01 М раствору уксусной кислоты на степень диссоциации CH_3COOH

Концентрация c_s ацетата натрия, моль·л$^{-1}$	pH	Степень диссоциации уксусной кислоты, %
0,0	3,4	4,1
0,001	3,8	1,5
0,002	4,1	0,84
0,005	4,5	0,35
0,010	4,8	0,18
0,020	5,1	0,09

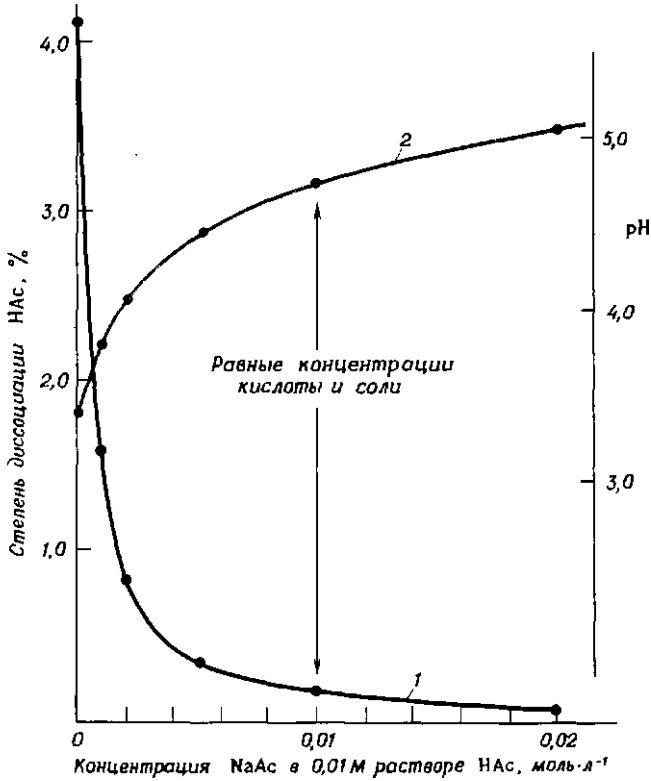


Рис. 5-8. Влияние постепенного добавления ацетата натрия на степень диссоциации уксусной кислоты (*1*) и изменение pH (*2*). Графики построены по данным, приведенным в табл. 5-6 и вычисленным так, как это объясняется в тексте. Первые порции добавляемой соли вызывают значительное подавление диссоциации уксусной кислоты и быстрое увеличение pH. Последующее добавление соли не так эффективно.

Отметим, что уксусная кислота диссоциирована теперь так слабо, что решение задачи вполне достаточно выполнить в первом приближении.

В табл. 5-6 приведены аналогичные данные для раствора HAc при добавлении в него различных количеств ацетата натрия; эти результаты представлены также в графической форме на рис. 5-8. Первые порции добавляемой соли оказывают очень сильное влияние на степень диссоциации HAc и на ее pH, однако по мере добавления соли этот эффект уменьшается. Когда концентрация соли достигает концентрации кислоты, pH раствора совпадает с pK_a кислоты.

Буферные растворы

Если раствор содержит достаточно большие концентрации слабой кислоты и соли с анионом этой кислоты, то такой раствор устойчив к изменениям концентрации ионов водорода.

Пример 12

Раствор имеет концентрацию 0,050 М по HAc и 0,050 М по NaAc. Вычислите изменение pH после того, как к 1 л этого раствора добавляют 0,0010 моля хлористоводородной кислоты, HCl, полагая, что объемом добавляемой HCl можно пренебречь. Сравните найденное значение pH с тем, которое получается при добавлении того же количества HCl к 1л чистой воды.

Решение

До добавления HCl равновесие в растворе определяется константой диссоциации уксусной кислоты

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{y \cdot 0{,}050}{0{,}050}$$

Следовательно,

$$y = K_a = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$pH = pK_a = 4{,}75$$

(Мы снова оправданно пренебрегли вкладом y в величину членов $[Ac^-]$ и [HAc], потому что y мало по сравнению с 0,050.)

При добавлении к раствору HCl появляющиеся протоны соединяются с ацетатными ионами, образуя большее количество уксусной кислоты

$$Ac^- + H^+ (\text{из HCl}) \rightarrow HAc$$

Таким образом, в достаточно точном приближении можно считать, что все добавляемые протоны оказываются израсходованными, а новые концентрации уксусной кислоты и ацетат-ионов равны

$$[HAc] = 0{,}050 + [H^+]_{HCl} = 0{,}051 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$[Ac^-] = 0{,}050 - [H^+]_{HCl} = 0{,}049 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Следовательно,

$$K_a = \frac{y \cdot 0{,}049}{0{,}051}$$

откуда

$$y = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}051}{0{,}049} = 1{,}83 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

и

$$pH = 5 - 0{,}26 = 4{,}74$$

Значение pH изменилось от 4,75 до 4,74, т. е. всего на 0,01. В отсутствие HAc и NaAc добавление такого же количества HCl создает раствор с pH 3,0.

Устойчивость к изменениям pH называется **буферным действием** раствора, а раствор HAc и NaAc представляет собой ацетатный буфер. Буферные растворы широко используются для поддержания устойчивого pH в лабораторных экспериментах, в химической промышленности; они часто встречаются и в живых организмах. Карбонатная буферная система в крови человека, включающая реакцию

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O \qquad (5\text{-}43)$$

поддерживает pH крови вблизи 7,4. Когда биохимик исследует в лабораторных условиях действие ферментов, он должен использовать буферную систему для поддержания постоянного значения pH во время экспериментов, иначе его результаты будут лишены всякого смысла.

В общем случае, если концентрация сильной кислоты, добавляемой к буферному раствору, равна y моль·л$^{-1}$, выражение для константы диссоциации слабой кислоты приобретает вид

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+](c_s - y)}{(c_a + y)} \qquad (5\text{-}44)$$

где c_s и c_a концентрации соли и буферной кислоты соответственно. После добавления сильной кислоты концентрация ионов водорода становится равной

$$[H^+] = K_a \frac{(c_a + y)}{(c_s - y)} \qquad (5\text{-}45)$$

а pH приобретает значение

$$pH = pK_a + \lg \frac{(c_s - y)}{(c_a + y)} \qquad (5\text{-}46)$$

Если к буферному раствору добавляют основание, оно поглощает имеющиеся в нем ионы водорода, и для определения нового значения pH можно воспользоваться тем же выражением, но с отрицательным значением y.

Пример 13

Буферный раствор муравьиной кислоты имеет концентрацию 0,010 моль·л$^{-1}$ по муравьиной кислоте HCOOH и такую же концентрацию по формиату натрия, HCOONa. Определите значение pH этого раствора. Каким станет его pH после добавления к 1 л раствора 0,0020 моля твердого гидроксида натрия NaOH? Каким стал бы pH при растворении указанного количества NaOH в 1 л чистой воды? Каким бы стал pH буферного раствора после добавления указанного количества гидроксида натрия, если бы концентрации кислоты и ее соли были равны 0,10 моль·л$^{-1}$ вместо 0,010 моль·л$^{-1}$?

Решение

Приведем ответы на все вопросы:

Для первого буферного раствора: pH = 3,75

После добавления NaOH: pH = 3,92

Для раствора NaOH без буфера: pH = 11,30

Для раствора NaOH в более сильном буфере: pH = 3,77

Из приведенного примера видно, что формиатный буфер поддерживает pH раствора, оставляя его кислым, несмотря на добавление основания. Кроме того, этот пример показывает, как важно иметь достаточно высокие буферные концентрации, чтобы не исчерпать буферную емкость раствора.

5-8. СОЛИ СЛАБЫХ КИСЛОТ И СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ. ГИДРОЛИЗ

Раствор хлорида натрия нейтрален и имеет pH = 7,0. Это понятно, поскольку хлорид натрия – соль сильного основания (гидроксида натрия) и сильной (хлористоводородной) кислоты, а когда такие вещества взяты в равных количествах, они должны полностью нейтрализовать друг друга. В отличие от этого ацетат натрия представляет собой соль сильного основания и слабой кислоты. Интуитивно можно ожидать, что раствор ацетата натрия окажется несколько основным, и это действительно так. Часть ацетатных ионов, образованных этой солью, соединяется с водой, образуя недиссоциированную уксусную кислоту и гидроксидные ионы

$$Ac^- + H_2O \rightleftarrows HAc + OH^- \qquad (5\text{-}47)$$

Эту реакцию иногда называют **гидролизом**, в связи с чем возникает представление о разрушении кристаллов ацетата натрия водой. Такое разрушение, действительно, имеет место, когда кристаллы этой соли растворяют в воде, но в данном случае ничего подобного не происходит. В растворе ацетатные ионы обладают основными свойствами. С точки зрения теории Бренстеда, они являются настолько же сильным основанием, как аммиак, а ион аммония может рассматриваться как слабая кислота, подобная HAc. В водном растворе аммиака устанавливается равновесие

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Различие между этим и предыдущим уравнением заключается только в том, что ацетатный ион имеет заряд -1, тогда как молекула аммиака представляет собой нейтральную частицу. Однако это различие не должно скрыть от нас сходства в кислотно-основном поведении водных растворов в том и другом случае.

Константа равновесия для гидролиза ацетатного иона определяется таким же выражением, как для диссоциации любого основания:

$$K_b = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \qquad (5\text{-}48)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \tag{5-30}$$

где, как обычно, неизменная концентрация воды включена в константу равновесия. Константу гидролиза иногда обозначают K_h, однако это совсем не обязательно. Речь идет об обычной константе равновесия основания, непривычным здесь является лишь то, что в качестве основания выступает заряженная частица – ацетатный ион.

Как обычно, K_b связана с соответствующей константой диссоциации кислоты K_a соотношением:

$$K_b = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[HAc][OH^-][H^+]}{[Ac^-][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \tag{5-49}$$

Отсюда следует, что константа гидролиза ацетатного иона должна быть равна

$$K_b = \frac{10^{-14}}{1{,}76 \cdot 10^{-5}} = 5{,}68 \cdot 10^{-10}$$

(Вспомните выражение для константы равновесия в системе аммиак – вода, приведенное в конце разд. 5-4.) Полученное значение – это все, что требуется для вычисления pH раствора ацетата натрия.

Пример 14

Определите pH 0,010 М раствора NaAc.

Решение

Ацетатные ионы, появляющиеся из NaAc, соединяются с H_2O, образуя недиссоциированные молекулы HAc и ионы OH^- [уравнение (5-47)]. Константа равновесия этого процесса определяется выражением

$$5{,}68 \cdot 10^{-10} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

Обозначим концентрацию гидроксильных ионов через y. Поскольку реакция каждого ацетатного иона с водой приводит к образованию 1 гидроксидного иона и 1 недиссоциированной молекулы HAc, концентрации OH^- и HAc совпадают и равны y моль·л$^{-1}$. Концентрация оставшихся в растворе ацетатных ионов равна их исходной концентрации в NaAc за вычетом концентрации ионов Ac^-, прореагировавших с водой:

$$[Ac^-] = 0{,}010 - y$$

Таким образом мы приходим к уже знакомому уравнению

$$K_b = \frac{y^2}{c_s - y} = \frac{y^2}{0{,}010 - y} = 5{,}68 \cdot 10^{-10} \tag{5-50}$$

Это уравнение решается еще проще, чем в задаче о слабой кислоте. Малое значение константы равновесия показывает, что величина y также должна быть очень мала и поэтому в знаменателе ею можно пренебречь по сравнению с 0,010. В результате получим

$$y^2 = 0{,}010 \cdot 5{,}68 \cdot 10^{-10} = 5{,}7 \cdot 10^{-12}$$

откуда

$$y = 2{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = [OH^-]$$

Следовательно,

$$[H^-] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2{,}4 \cdot 10^{-6}} = 4{,}2 \cdot 10^{-9}$$

а это означает, что

$$pH = 9 - 0{,}6 = 8{,}4$$

(Здесь, как и ранее, мы пренебрегли учетом концентрации водородных ионов, образуемых в результате самодиссоциации воды. Проведенное рассмотрение остается достаточно строгим для большинства ситуаций, в том числе для всех рассматриваемых в данной главе. Более полный вывод можно найти в приложении 5.)

В водном растворе серная кислота, H_2SO_4, теряет 1 протон и обладает свойствами сильной кислоты с очень большой константой диссоциации, не поддающейся измерению:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

Но она может также терять второй протон, однако при этом ведет себя как слабая кислота и обладает вполне измеримой константой диссоциации. Кислоты, способные высвобождать более одного протона, называют **многоосновными** (полипротонными) **кислотами**.

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$$
$$pK_{a2} = 1{,}92$$

У угольной кислоты, H_2CO_3, и первичная, и вторичная диссоциации протекают слабо:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$$
$$pK_{a1} = 6{,}37$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$$
$$pK_{a2} = 10{,}25$$

Нетрудно понять, почему так различаются значения K_{a1} и K_{a2}. Ведь HCO_3^- уже имеет отрацательный заряд и поэтому теряет второй нротон с бо́льшим трудом, чем нейтральная молекула H_2CO_3.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует в три стадии:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \qquad pK_{a1} = 2{,}12$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad pK_{a2} = 7{,}21$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad pK_{a3} = 12{,}67$$

Таким образом, в водном растворе ортофосфорной кислоты присутствуют ионные и молекулярные частицы семи различных видов: H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^-, PO_4^{3-}, H_2O, H^+ и OH^-. Это могло бы очень сильно усложнить рассмотрение равновесий, если бы не некоторые допустимые в такой ситуации приближения.

Обратим внимание на то обстоятельство, что если pH раствора совпадает со значением pK_a для пронсходящей в нем диссоциации кислоты, то концентрации обеих ее форм (диссоциированной и недиссоциированной) равны друг другу. Например, для вторичной диссоциации ортофосфориой кислоты, имеющей pK_{a2} = 7,21, константа диссоциации определяется выражением

$$K_{a2} = \frac{[H^-][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

откуда

$$\lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = pH - pK_{a2}$$

При $pH = pK_{a2}$ должно вынолпяться соотношение

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1{,}00$$

Следовательно, в нейтральпом растворе ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} нрисутствуют в нриблизительно одинаковых концентрациях. В таком растворе окажется очень мало недиссоциированной H_3PO_4, поскольку из выражения для константы нервичной диссоциации

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

следует, что

$$\lg \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = pH - pK_{a1} = 7{,}00 - 2{,}12 = 4{,}88,$$

а значит, $\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 10^{4,88} = 7,6 \cdot 10^4 = 76000$

В таком растворе имеется также очень незначительное количество ионов PO_4^{3-}:

$$\lg \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = pH - pK_{a3} = 7,00 - 12,67 = -5,67$$

и

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 10^{-5,67} = 2,1 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{480000}$$

Таким образом, при pH, близком к 7, имеет смысл учитывать в фосфатных растворах лишь частицы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}. Подобно этому, можно показать, что в очень кислых растворах фосфорной кислоты с pH, близким к 3, достаточно учитывать только наличие таких частиц, как H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$. Во всех случаях, когда значения pK_a для последовательных стадий диссоциации многоосновной кислоты отличаются друг от друга на три-четыре единицы (как это почти всегда имеет место на самом деле), рассмотрение состава раствора удается значительно упростить.

Но можно воспользоваться еще и другим упрощением. При диссоциации многоосновной кислоты, например угольной кислоты, H_2CO_3, большая часть протонов образуется в результате первичной диссоциации:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad pK_{a1} = 6,37$$

Поскольку константа вторичной диссоциации меньше на четыре порядка (а ее pK_{a2} соответственно больше на четыре единицы), вклад вторичной ионизации в образование водородных ионов в десятки тысяч раз меньше, чем вклад первичной ионизации. Поэтому вторичная диссоциация оказывает пренебрежимо малое влияние на концентрацию продукта первичной ионизации, HCO_3^-.

Пример 15

При комнатной температуре и давлении CO_2 1 атм вода, насыщенная CO_2, имеет концентрацию угольной кислоты приблизительно 0,040 моль · л$^{-1}$. Вычислите pH и концентрации всех карбонатных частиц в 0,040 М растворе H_2CO_3.

Решение

Рассмотрим сначала только первичную ионизацию:

$$K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7} = \frac{y^2}{0,040 - y}, \quad \text{где } y = [H^+]$$

На примере рассмотренной выше уксусной кислоты, которая имеет даже большее значение K_a, мы уже знаем, что в первом приближении можно пренебречь величи-

ной y в знаменателе выражения для константы диссоциации. Степень диссоциации кислоты с настолько малым значением K_a должна быть очень невелика. Приближенный метод решения дает

$$y^2 = 4{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}040 = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$$
$$y = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Мы получили приближенное значение концентрации ионов водорода, а также и бикарбонатных ионов HCO_3^-:

$$[H^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$[HCO_3^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$[H_2CO_3] = 0{,}040 - 0{,}00013 = 0{,}040 \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$\text{pH} = 4 - 0{,}12 = 3{,}88$$

Следовательно, насыщенные углекислотой освежающие напитки имеют кислотность, промежуточную между вином и томатным соком (см. табл. 5-2). Перейдем теперь к рассмотрению вторичной диссоциации H_2CO_3.

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{a2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Поскольку вторичная диссоциация оказывает лишь незначительное влияние на первичную диссоциацию, можно предположить, что концентрации ионов водорода и бикарбонатного иона практически совпадают с вычисленными выше. Из выражения для K_{a2} находим

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} \cdot K_{a2} = K_{a2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Обратим внимание на очень интересный результат: концентрация продукта вторичной ионизации оказывается равной константе вторичной ионизации!

Пример 16

Вычислите концентрацию сульфид-иона в растворе, насыщенном H_2S (0,10 моль $\cdot$ л$^{-1}$): а) если раствор приготовлен из дистиллированной воды и б) если pH раствора доведен до 3,0 путем добавления HCl. Воспользуйтесь значениями K_a из табл. 5-3.

Решение

а) В дистиллированной воде для первичной диссоциации H_2S имеем

$$K_{a1} = 9{,}1 \cdot 10^{-8} = \frac{y^2}{0{,}10}$$

Константа диссоциации H_2S настолько мала, что величиной y в знаменателе можно сразу же пренебречь. Диссоциация происходит в очень незначительной степени:

$$y = [H^+] = [HS^-] = 9{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$\text{pH} = 5 - 0{,}98 = 4{,}02$$

Для вторичной диссоциации сероводорода имеем

$$[S^{2-}] = \frac{[HS^-]}{[H^+]} \cdot K_{a2} = K_{a2} = 1{,}1 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Как и в примере с H_2CO_3, анион, образующийся при вторичной диссоциации, имеет концентрацию, равную константе вторичной диссоциации.

б) В отличие от предыдущего случая в растворе HCl pH = 3,0 имеем:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}[HS^-]}{0{,}10} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$$

$$[HS^-] = 9{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}[S^{2-}]}{9{,}1 \cdot 10^{-6}} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

$$[S^{2-}] = \frac{9{,}1 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-12}}{1{,}0 \cdot 10^{-3}} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$$

Кислота подавляет диссоциацию H_2S, уменьшая концентрацию сульфид-иона в 100 раз по сравнению с дистиллированной водой. Как мы узнаем из следующего раздела, кислоты можно использовать в аналитических целях для надежного контроля концентрации сульфид-ионов путем изменения pH раствора.

Большинство твердых солей, растворяясь в воде, почти полностью диссоциирует на гидратированные положительные и отрицательные ионы. Способность соли к растворению в воде определяется равновесием между взаимным притяжением ионов в кристаллической решетке и притяжением этих ионов к полярным молекулам воды. Это равновесие может быть довольно сложным, оно легко нарушается при переходе от одного соединения к довольно сходному с ним и часто зависит от изменения температуры. Не существует надежных и простых правил, позволяющих предсказать растворимость каждого соединения и даже объяснить все наблюдаемые растворимости.

Несомненно, одним из важнейших факторов, определяющих растворимость, является притяжение между ионами кристалла. Кристаллы, построенные из небольших ионов, которые упакованы более плотно, как правило, сильнее сопротивляются разрушению, чем кристаллы, состоящие из больших ионов. Поэтому, если сравнивать различные соли с одинаковым катионом, ясно, почему фториды (F^-) и гидроксиды (OH^-) обладают меньшей растворимостью, чем нитраты (NO_3^-) и перхлораты (ClO_4^-). В указанном ряду анионов хлорид-ионы имеют промежуточный размер, и поэтому свойства хлоридов трудно предсказать, основываясь на указанных общих соображениях.

Очень важное значение имеют также заряды на ионах. Ионы с боль-

шими зарядами, например фосфат-ион, PO_4^{3-}, и карбонат-ион, CO_3^{2-}, взаимодействуют с катионами сильнее, и поэтому фосфаты и карбонаты менее растворимы, чем нитраты и перхлораты, с их однозарядными анионамн.

Термины *растворимое* или *нерастворимое* вещество имеют относительный смысл, так как стенень растворимости определяется константой равновесия. Для «плохо растворимых» солей, например хлорида серебра, в растворе существует равновесие между диссоциированными ионамн и твердым соединением

$$AgCl(тв.) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad (5\text{-}51)$$

Выражение для константы равновесня этой реакции имеет внд

$$K_{равн} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(тв.)]} \qquad (5\text{-}52)$$

До тех пор пока в растворе имеется твердый AgCl, его влияние на равновесие не изменяется. Подобно тому как мы поступаем с концентрацией H_2O при рассмотрении равновесия диссоциации воды, концентрацию твердой соли можно включить в константу равновесия. Тогда

$$ПР = K_{равн}[AgCl(тв.)] = [Ag^+][Cl^-] \qquad (5\text{-}53)$$

Новая константа равновесня называется **произведением растворимости (ПР)**. Для солей, в которых соотношение между числом катионов и анионов отличается от 1 : 1, вид выражения для произведения растворнмости аналогичен рассматрнвавшимся выше константам равновесия. Например:

$$PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^- \quad ПР = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$
$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^- \quad ПР = [Al^{3+}][OH^-]^3$$
$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad ПР = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$
$$Ba_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \quad ПР = [Ba^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Произведения растворимости используются для предсказания того, образуется ли осадок в конкретных условиях, а также для выбора условий, при которых можно последовательным осаждением разделить два химических вещества, присутствующих в растворе.

Произведение растворимостн плохо растворимого соединения можно вычислить по данным его растворимости в молях на литр.

Пример 17

Растворимость AgCl в воде при 25°C равна 0.000013 моль·л$^{-1}$. Определите произведение растворимости AgCl.

Решение

Уравнение равновесия растворения AgCl имеет вид

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в растворе одинаковы, поскольку каждый моль растворившегося AgCl образует 1 моль ионов Ag^+ и столько же молей ионов Cl^-. Следовательно, концентрация каждого иона равна общей растворимости s твердой соли в молях на литр:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$\text{ПР} = [Ag^+][Cl^-] = s^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

Пример 18

При определенной температуре растворимость $Fe(OH)_2$ в воде равна $7{,}7 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$. Вычислите ПР при этой температуре.

Решение

Равновесие растворения $Fe(OH)_2$ описывается уравнением

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^-$$

а произведение растворимости – выражением

$$\text{ПР} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

Поскольку из 1 моля растворившегося $Fe(OH)_2$ образуется 1 моль ионов Fe^{2+} и 2 моля ионов OH^-,

$$[Fe^{2+}] = s = 7{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$[OH^-] = 2s = 1{,}54 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$
$$\text{ПР} = 7{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot (1{,}54 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-15}$$

Произведения растворимости некоторых веществ приведены в табл. 5-7. Вещества сгруппированы по аниону и расположены по убыванию ПР. Порядок анионов приблизительно соответствует уменьшению растворимости. Если известно произведение растворимости, его можно использовать для вычисления растворимости вещества при заданной температуре.

Таблица 5-7

Произведения растворимости (ПР) различных солей при 25°С

Соль	ПР	Соль	ПР
Фториды		*Хлориды*	
BaF_2	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	$8 \cdot 10^{-8}$	$AgCl$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$
PbF_2	$4 \cdot 10^{-8}$	Hg_2Cl_2[a]	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$
SrF_2	$7{,}9 \cdot 10^{-10}$	*Бромиды*	
CaF_2	$3{,}9 \cdot 10^{-11}$	$PbBr_2$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$
		$AgBr$	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$
		Hg_2Br_2[a]	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$

Продолжение табл. 5-7

Соль	ПР	Соль	ПР
Иодиды		AgOH	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
PbI_2	$8{,}3 \cdot 10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$8{,}9 \cdot 10^{-12}$
AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$
Hg_2I_2[a]	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$	$Cd(OH)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-14}$
Сульфаты		$Pb(OH)_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-15}$
$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-15}$
Ag_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$Co(OH)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$
$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$	$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-16}$
$PbSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$
$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$
Хроматы		$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$
$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-27}$
Hg_2CrO_4[a]	$2 \cdot 10^{-9}$	$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$
$BaCrO_4$	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
Ag_2CrO_4	$1{,}9 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$6 \cdot 10^{-38}$
$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$	$Co(OH)_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-43}$
Карбонаты		*Сульфиды*	
$NiCO_3$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	MnS	$7 \cdot 10^{-16}$
$CaCO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
$BaCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$
$SrCO_3$	$7 \cdot 10^{-10}$	CoS	$5 \cdot 10^{-22}$
$CuCO_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$2{,}5 \cdot 10^{-22}$
$ZnCO_3$	$2 \cdot 10^{-10}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
$MnCO_3$	$8{,}8 \cdot 10^{-11}$	CdS	$1{,}0 \cdot 10^{-28}$
$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	PbS	$7 \cdot 10^{-29}$
Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
$CdCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$	Ag_2S	$5{,}5 \cdot 10^{-51}$
$PbCO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-15}$	HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-54}$
$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$	Bi_2S_3	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
Hg_2CO_3[a]	$9{,}0 \cdot 10^{-15}$	*Фосфаты*	
Гидроксиды		Ag_3PO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-18}$
$Ba(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-32}$
$Ca(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
		$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$

[a] В виде иона Hg_2^{2+}, $ПР = [Hg_2^{2+}][X^-]^2$.

Пример 19

Какова растворимость сульфата свинца $PbSO_4$ в воде при 25°С?

Решение

Реакция диссоциации описывается уравнением

$$PbSO_4 \rightleftarrows Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

Обозначим искомую растворимость через s моль·л$^{-1}$. Поскольку каждый моль растворенного $PbSO_4$ образует по 1 молю каждого из ионов,

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$$

Для произведения растворимости имеем

$$ПР = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \qquad \text{(из табл. 5-7)}$$

откуда

$$s = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Пример 20

В табл. 5-7 указано, что карбонат кадмия, $CdCO_3$, и карбонат серебра, Ag_2CO_3, имеют приблизительно одинаковое произведение растворимости. Сопоставьте их молярные растворимости в воде (при 25°С).

Решение

Для карбоната кадмия имеем

$$ПР = [Cd^{2+}][CO_3^{2-}] = s^2 = 5{,}2 \cdot 10^{-12}$$

откуда

$$s = 2{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Однако для Ag_2CO_3 произведение растворимости определяется несколько иным выражением. Если обозначить через s растворимость этой соли в молях на литр, то поскольку из каждого моля соли образуются 2 моля ионов Ag^+,

$$[Ag^+] = 2s$$

$$[CO_3^{2-}] = s$$

$$ПР = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 8{,}2 \cdot 10^{-12}$$

откуда

$$s = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Хотя численные значения произведений растворимости у карбоната кадмия и карбоната серебра очень близки, их молярные растворимости отличаются почти в 100 раз из-за различия в выражениях для произведений растворимости этих солей. Растворимость Ag_2CO_3 зависит от квадрата концентрации иона металла, потому что для построения твердого кристалла этой соли на каждый карбонатный ион требуются два иона серебра.

Влияние общих ионов

В предыдущем примере было показано, что растворимость карбоната серебра в чистой воде равна $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. Обладает ли карбонат

серебра большей или меньшей растворимостью в растворе нитрата серебра? Принцип Ле Шателье позволяет предсказать, что наличие нового, постороннего источника ионов серебра должно сместить равновесие в реакции растворения карбоната серебра в сторону уменьшения диссоциации:

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-} \qquad (5\text{-}54)$$

другими словами, мы приходим к выводу, что карбонат серебра менее растворим в растворе нитрата серебра, чем в чистой воде. Такое уменьшение растворимости одной соли в растворе другой соли, имеющей с первой солью общий (одинаковый) катион или анион, называется **влиянием общих ионов**.

Пример 21

Какова растворимость фторида кальция, CaF_2, при 25°С а) в чистой воде, б) в 0,10 М растворе хлорида кальция, $CaCl_2$ и в) в 0,10 М растворе фторида натрия, NaF?

Решение

а) Если растворимость CaF_2 в чистой воде обозначить как s, то

$$[Ca^{2+}] = s$$
$$[F^-] = 2s$$
$$ПР = s \cdot 4s^2 = 4s^3 = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$$

откуда

$$s = 2{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

б) В 0,10 М растворе $CaCl_2$ концентрация ионов кальция равна сумме концентраций ионов кальция из хлорида и фторида кальция. Следовательно,

$$[Ca^{2+}] = 0{,}10 + s$$
$$[F^-] = 2s$$
$$ПР = (0{,}10 + s)(2s)^2 = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$$

Мы получили кубическое уравнение, однако если вдуматься в химию происходящего, можно обойтись без его решения. Нетрудно догадаться, что при столь малом ПР растворимость фторида кальция окажется гораздо меньше 0,10 моль·л$^{-1}$. (Из ответа на предыдущий вопрос и на основании принципа Ле Шателье можно сообразить, что в данном случае она должна быть меньше $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.) Если это предсказание верно, можно упростить полученное выше уравнение и приближенно вычислить растворимость соли из уравнения

$$0{,}10 \cdot (2s)^2 = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$$

откуда

$$s^2 = \frac{3{,}9 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 0{,}10} = 9{,}75 \cdot 10^{-11}$$

и

$$s = 0{,}99 \cdot 10^{-5} = 9{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Таким образом, наше предположение было вполне оправданным. По сравнению с чистой водой растворимость в 0,10 М растворе $CaCl_2$ для CaF_2 составляет всего 4,7%:

$$\frac{9{,}9 \cdot 10^{-6}}{2{,}1 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = 4{,}7\%$$

в) В 0,10 М растворе NaF

$$[Ca^{2+}] = s \qquad \text{и} \qquad [F^-] = 0{,}10 + 2s$$

поскольку в этом случае фторид-ионы появляются не только из CaF_2, но и из NaF. Произведение растворимости в данном случае можно записать как

$$ПР = s(2s + 0{,}10)^2 = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$$

И в данном случае можно обойтись без решения кубического уравнения, если разобраться в сущности происходящего. Слагаемое $2s$ должно быть очень мало по сравнению с 0,10 моль · л$^{-1}$, и поэтому

$$s(0{,}10)^2 = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$$

откуда

$$s = 3{,}9 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

В данном случае используемое приближение оказывается еще более оправданным, чем в предыдущем пункте, поскольку

$$\frac{3{,}9 \cdot 10^{-9}}{2{,}1 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = 0{,}0019\%$$

т. е. в 0,10 М растворе NaF растворяется лишь 0,0019% того количества CaF_2, которое растворяется в чистой воде. Фторид-ион является более эффективным общим ионом, чем ион кальция, поскольку произведение растворимости зависит от степени концентрации фторид-иона.

Метод изменения растворимости соли под влиянием общих ионов часто используется для растворов сульфид-иона S^{2-}, поскольку многие металлы образуют нерастворимые сульфиды, а концентрацией сульфид-иона в растворе можно управлять, изменяя pH раствора.

Пример 22

Какова максимальная возможная концентрация ионов Ni^{2+} при 25°С в воде, насыщенной H_2S, если pH поддерживается равным 3,0 при помощи HCl?

Решение

Выражение для произведения растворимости сульфида никеля показывает, что избыток ионов никеля должен приводить к осаждению из раствора сульфида никеля, NiS:

$$ПР = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-21}$$

Однако концентрация сульфид-ионов в данном случае определяется равновесием диссоциации H_2S. Сероводород диссоциирует в две стадии:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + SH^- \quad K_{a1} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad K_{a2} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$
$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} \quad K_{a1,2} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

Поскольку общая диссоциация равна сумме диссоциаций на двух стадиях, общая константа равновесия $K_{a1,2}$ представляет собой произведение K_{a1} и K_{a2}:

$$K_{a1,2} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$K_{a1,2} = 9{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-12} = 1{,}0 \cdot 10^{-19}$$

Насыщенный раствор H_2S при 25°C имеет молярность около 0,10 М, а малое значение $K_{a1,2}$ означает, что диссоциация H_2S очень незначительна. Это позволяет записать для насыщенного раствора H_2S

$$[H_2S] = 0{,}10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и } [H^+]^2[S^{2-}] = 1{,}0 \cdot 10^{-20}$$

Рекомендуется запомнить последнее соотношение, представляющее собой *ионное произведение* для насыщенного раствора H_2S.

В рассматриваемой задаче pH поддерживается равным 3,0 при помощи хлористоводородной кислоты, HCl, т. е.

$$[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Это позволяет вычислить концентрацию сульфид-иона из соотношения

$$[S^{2-}] = K_{a1,2} \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 1{,}0 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{0{,}10}{(1{,}0 \cdot 10^{-3})^2}$$

откуда находим

$$[S^{2-}] = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Поскольку NiS должен осаждаться, если произведение концентраций его ионов превышает произведение растворимости, максимальная возможная концентрация ионов никеля в данном случае равна

$$[Ni^{2+}] = \frac{ПР}{[S^{2-}]} = \frac{3 \cdot 10^{-21}}{1 \cdot 10^{-14}} = 3{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Разделение веществ осаждением

Произведения растворимости можно использовать для разработки методик разделения ионов в растворе селективным осаждением. Вся традиционная схема качественного анализа основана на использовании данных о произведениях растворимости для определения осаждаемых ионов и стратегии их последовательного осаждения.

Пример 23

В нашем распоряжении имеется раствор с концентрацией 0,010 М моль · л$^{-1}$ по хлориду бария, $BaCl_2$, и 0,020 моль · л$^{-1}$ по хлориду стронция, $SrCl_2$. Можно ли осадить из этого раствора отдельно ионы Ba^{2+} или Sr^{2+}, пользуясь концентрированным раствором сульфата натрия, Na_2SO_4? Какой ион будет осаждаться первым? Какова остаточная концентрация первого иона в растворе к моменту начала осаждения второго иона? Какая часть исходного количества первого иона остается в этот момент в растворе? (Для простоты предположим, что раствор

Na_2SO_4 очень концентрированный и это позволяет пренебречь при его добавлении изменением объема раствора хлоридов Ba и Sr.)

Решение

Максимальная растворимость сульфата бария определяется соотношением

$$ПР = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$$

При наличии 0,010 моль·л$^{-1}$ Ba^{2+} осаждение сульфата бария не начнется, до тех пор пока концентрация сульфат-иона не достигнет

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{0{,}010} = 1{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Сульфат стронция начнет осаждаться при концентрации сульфат-иона

$$[SO_4^{2-}] = \frac{ПР_{SrSO_4}}{[Sr^{2+}]} = \frac{7{,}6 \cdot 10^{-7}}{0{,}020} = 3{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Следовательно, ионы бария начнут осаждаться из раствора первыми. Когда концентрация сульфат-ионов поднимется до $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ и сульфат стронция только начнет осаждаться, остаточная концентрация ионов бария в растворе окажется равной

$$[Ba^{2+}] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{3{,}8 \cdot 10^{-5}} = 3{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Это составит

$$\frac{3{,}9 \cdot 10^{-5}}{0{,}010} \cdot 100 = 0{,}39\% \text{ исходного количества ионов } Ba^{2+}$$

Таким образом, 99,6% бария удастся осадить до того, как начнется осаждение ионов стронция.

В этой главе мы применяли представления о химическом равновесии к водным растворам, особенно к кислотно-основным реакциям и реакциям осаждения. Мы воспользовались выражением для константы равновесия, введенным в гл. 4, подставляя в него концентрации в молярных единицах (моль·л$^{-1}$). Поскольку концентрация воды в растворах, особенно в разбавленных, остается практически постоянной, можно включить эту концентрацию, $[H_2O]$, в константу равновесия.

Вода обладает способностью к самопроизвольной ионизации, константа этого равновесия, называемая **ионным произведением воды**, при комнатной температуре равна $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$. Вместо того чтобы пользоваться неудобными степенными выражениями, в химии применяется их отрицательное логарифмическое представление, согласно которому $pH = -\lg[H^+]$, $pOH = -\lg[OH^-]$ и $pK_{равн} = -\lg K_{равн}$. При таком

обозначении можно записать для диссоциации воды pH + pOH = $= pK_{H_2O} = 14$. Для чистой воды $[H^+]$ и $[OH^-]$ должны быть одинаковы и равны 10^{-7} моль·л$^{-1}$, т. е. pH = pOH = 7. *Водородный показатель* pH является удобной мерой кислотности раствора: в кислых растворах pH меньше 7, а в основных растворах pH больше 7.

Согласно теории кислот и оснований Бренстеда–Лаури, вещество, являющееся источником протонов, представляет собой *кислоту*, а вещество, способное соединяться с протоном и удалять его из раствора, представляет собой *основание*. Когда кислота теряет свой протон, она превращается в **сопряженное основание**. Сильная кислота типа HCl обладает слабым сопряженным основанием Cl^-, а слабая кислота, например HAc или NH_4^+, имеет сравнительно сильное сопряженное основание, Ac^- или NH_3. Всякая кислота, сопряженное основание которой значительно слабее H_2O (т. е. имеет меньшее сродство к протону H^+, чем вода), должно полностью диссоциировать в водном растворе и поэтому представляет собой **сильную кислоту**. Кислоты, которые диссоциируют в водном растворе лишь частично, называются **слабыми кислотами**.

Поскольку сильные кислоты и сильные основания полностью диссоциируют в водном растворе, понять поведение таких растворов очень просто. Когда в воду добавляют сильную кислоту, повышение концентрации ионов водорода равно концентрации добавляемой кислоты. При соединении протонов H^+, образуемых кислотой, с гидроксидными ионами OH^-, образуемыми основанием, получаются молекулы воды; эта реакция называется **нейтрализацией**. Количество кислоты, содержащееся в образце раствора, можно определить по тому количеству основного раствора известной концентрации, которое требуется для нейтрализации кислоты; нейтрализация устанавливается при помощи кислотно-основного **индикатора**. Эта процедура называется **титрованием** и представляет собой распространенный аналитический метод.

Выражение (5-34) для константы диссоциации слабой кислоты получено при помощи двух уравнений, основанных на законах сохранения. Это уравнение материального баланса, согласно которому общее количество аниона кислоты в растворе остается постоянным, а также уравнение баланса зарядов, согласно которому раствор в целом должен оставаться нейтральным. Выражение для константы диссоциации слабой кислоты может рассматриваться как квадратное уравнение, которое решают прямым путем или методом последовательных приближений; оно справедливо для растворов, кислотность которых достаточно высока, чтобы можно было пренебречь вкладом в $[H^+]$ самодиссоциации воды. В противном случае приходится пользоваться более сложным соотношением (см. приложение 5). Кислотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами или слабыми основаниями, обладающими различной окраской в диссоциированной и недиссоциированной формах.

Буферный раствор – это смесь слабой кислоты и ее соли, образованной с сильным основанием, либо, наоборот, смесь слабого основания и его соли, образованной с сильной кислотой. Равновесие между кислотой и солью

при добавлении сильной кислоты или сильного основания смещается таким образом, чтобы уменьшить влияние добавляемого реагента, и в результате буферный раствор оказывается устойчивым по отношению к изменениям pH. Вычисление pH для таких растворов можно проводить при помощи уравнений (5-42) и (5-46).

Гидролизом называется взаимодействие соли слабой кислоты (или слабого основания) с водой, в результате которого образуются недиссоциированная кислота (или основание) и ионы OH^- (или H^+). **Константа гидролиза** представляет собой не что иное, как константу диссоциации вещества, сопряженного слабой кислоте или основанию. Константы диссоциации основания K_b и сопряженной ему кислоты K_a связаны между собой соотношением $K_aK_b = K_{H_2O}$.

Некоторые кислоты способны при последовательной диссоциации высвобождать более одного протона. Они называются **многоосновными** (полипротонными) **кислотами**. Если константы последовательных диссоциаций K_1, K_2 и т.д. отличаются друг от друга множителем порядка 10^{-4} или 10^{-5}, такие последовательные диссоциации могут рассматриваться как независимые явления.

Большинство высказанных выше замечаний относительно решения задач на кислотно-основные равновесия применимо также к равновесию растворения, в тех случаях когда соединение ионов приводит к образованию нерастворимых солей. Расчеты с применением произведений растворимости чаще всего используются для решения вопроса, будет ли образовываться осадок в определенных условиях, для нахождения максимальной концентрации того или иного иона в растворе и для определения возможности разделения двух ионов, имеющихся в растворе, путем последовательного осаждения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Почему вода имеет полярные молекулы? Почему благодаря полярности молекул вода является хорошим растворителем? Для вещества какого типа вода служит особенно хорошим растворителем?
2. Почему вода лучше растворяет метанол, чем метан? Почему поваренная соль лучше растворяется в воде, чем в бензоле?
3. Что такое гидратация иона? Какие ионы гидратируются в растворе? Что такое сольватация и как она связана с гидратацией? Как гидратация влияет на растворимость солей?
4. Что называется ионным произведением диссоциации воды? Почему в выражение для этой константы в явном виде не входит концентрация воды?
5. Что представляет собой шкала водородного показателя pH и как она используется? Имеет ли сильная кислота большое значение pH или, наоборот, маленькое? Имеет она высокое или низкое значение pOH? Допустим, что pH раствора равен 3; каковы его pOH и концентрации водородных и гидроксидных ионов?

6. Допустим, что pH изменяется на две единицы: во сколько раз изменяется при этом концентрация водородных ионов? Если pH изменяется на одну единицу, во сколько раз при этом изменяется концентрация гидроксидных ионов?
7. Дайте определения кислоты и основания сначала по Аррениусу, а затем по Бренстеду–Лаури. Что называется сопряженной кислотой или основанием? Дайте два примера сопряженных пар кислоты и основания, в одном из которых кислота несет на себе заряд, а основание является нейтральным, а в другом – кислота нейтральна, а основание заряжено.
8. В чем отличие между сильными и слабыми кислотами? Правильно ли называть сильными такие кислоты, анионы которых являются более слабыми основаниями, чем молекула воды? Что такое выравнивающее действие растворителя? Если взять в качестве растворителя метанол, могут ли некоторые кислоты, являющиеся сильными в водном растворе, превратиться в слабые кислоты и, наоборот, могут ли некоторые кислоты, являющиеся слабыми в водном растворе, превратиться в сильные кислоты в метаноле? Для ответа на эти вопросы воспользуйтесь представлениями о конкуренции за обладание протонами.
9. Дайте определения констант диссоциации кислоты и основания K_a и K_b. Почему произведение этих констант для сопряженной пары кислоты и основания всегда равно K_{H_2O}? Приведите примеры из числа не использованных в данной главе.
10. Что понимается под эквивалентом кислоты или основания при титровании? (Если необходимо, следует повторить соответствующий материал гл. 2.) Сколько грамм-эквивалентов кислоты содержится в 1 моле хлористоводородной, ортофосфорной и серной кислот? Сколько молей гидроксида натрия потребуется для нейтрализации 1 моля серной кислоты?
11. Почему при титровании сильной кислоты сильным основанием мало существен тип индикатора? Почему вопрос о выборе индикатора значительно важнее при титровании слабой кислоты?
12. Благодаря чему некоторые слабые кислоты или основания могут использоваться в качестве индикаторов? На что они указывают и каким образом это осуществляется?
13. Больше или меньше pH раствора слабого основания, чем pH раствора сильного основания одинаковой концентрации, если на моль каждого основания приходится одинаковое число их эквивалентов? Объясните ответ.
14. Что такое уравнение материального баланса и уравнение баланса зарядов и как они используются при выводе выражения для константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания? Каков физический смысл этих уравнений баланса на атомарном уровне?
15. Что представляет собой метод последовательных приближений и как им пользуются при решении задач, связанных со слабыми кислотами или слабыми основаниями?

16. Является раствор хлорида аммония кислым, основным или нейтральным? Что будет происходить с pH этого раствора по мере повышения его концентрации?
17. При каких условиях следует учитывать влияние диссоциации воды на равновесие слабой кислоты? При каких условиях этим влиянием можно пренебречь?
18. Как влияет на степень диссоциации водного раствора аммиака добавление к нему некоторого количества хлорида аммония? Что произойдет со степенью диссоциации водного раствора аммиака, если вместо этого добавить в него вещество, образующее с молекулами аммиака комплексные ионы $Cu(NH_3)_4^{2+}$? Что можно предсказать в этих случаях на основании принципа Ле Шателье?
19. Каким образом буферный раствор сопротивляется попыткам изменения его pH? Из каких двух главных компонентов состоит типичный буферный раствор?
20. При каких условиях pH буферной смеси равен pK_a буферной кислоты? Как составить такую буферную смесь, чтобы ее pH был на единицу ниже pK_a?
21. Какие уравнения материального баланса и баланса зарядов используются при выводе общего выражения для константы равновесия в растворе слабой кислоты и ее соли, образованной с сильным основанием? Как это общее уравнение преобразуется в более простые выражения, применявшиеся нами к слабым кислотам, буферным растворам и к гидролизу?
22. Что называется гидролизом? Каково выражение для константы гидролиза и как оно связано с константами K_a, K_b и K_{H_2O}?
23. Какие кислоты называют многоосновными? Как отличаются константы их последовательных стадий диссоциации?
24. Допустим, что диссоциация кислоты характеризуется показателем $pK_a = 4$. Чему равно отношение концентраций недиссоциированной и диссоциированной форм этой кислоты в нейтральном растворе? Чему равно аналогичное отношение для кислоты с $pK_a = 9$?
25. Каково соотношение между растворимостью s и произведением растворимости ПР для: а) $CaCO_3$? б) CaF_2? в) $Ca_3(PO_4)_2$?
26. Что называется влиянием общих ионов и как оно сказывается на равновесии растворения?
27. Как можно воспользоваться данными о величине произведений растворимости для аналитического разделения ионов в растворе?
28. Как можно, изменяя pH раствора, влиять на концентрацию в нем сульфид-ионов S^{2-}? Как изменяется при повышении pH раствора концентрация сульфид-ионов – возрастает или убывает? Дайте физическое обоснование вашего ответа.

ЗАДАЧИ

Вычисление pH

1. Определите pH 0,01 М раствора NaOH.
2. Определите pH $1,0 \cdot 10^{-10}$ М раствора HCl. Почему ответ pH = 10 был бы неправильным?
3. Определите pH следующих растворов: а) 0,001 М HCl; б) 0,02 М HCl; в) 0,001 М NaOH; г) 0,001 М $Ba(OH)_2$.
4. Определите pH следующих растворов: а) 0,10 М NaOH; б) 0,020 М HCl; в) 0,050 М NaCl; г) чистая вода.
5. Определите pH и pOH для 0,120 М раствора уксусной кислоты.
6. Определите pH следующих растворов: а) 0,10 М уксусная кислота; б) 0,10 М хлоруксусная кислота; в) 0,01 М хлоруксусная кислота; г) 0,10 М раствор цианистоводородной кислоты.

Изменения pH

7. Раствор содержит H^+, NO_2^- и HNO_2 в состоянии равновесия. В каком направлении изменится pH раствора, если добавить в него одно из следующих веществ: а) HCl; б) HCN; в) NaCN; г) NaCl; д) H_2O?
8. В каком направлении изменится pH чистой воды при добавлении к ней одного из следующих веществ: а) HCN; б) HCl; в) NaCN; г) NaCl; д) NH_4Cl; е) NH_3; ж) NH_4CN?

pH и K_a

9. Чему равен pH 0,10 М раствора уксусной кислоты, степень ионизации которого составляет 1,3%? Какова константа ионизации K_a этой кислоты? Сравните полученный вами ответ с данными табл. 5-3.
10. Чему равен pH 0,10 М раствора HF, если степень ионизации этой кислоты достигает 5,75%? Какова константа ионизации K_a этой кислоты? Сравните полученный вами ответ с данными табл. 5-3.
11. Пользуясь данными табл. 5-3, вычислите константу диссоциации гидроксида аммония. Присутствует ли действительно в растворе недиссоциированная форма NH_4OH? Если нет, то как протекает реакция образования иона аммония и OH^-? Каков pH в 0,0100 М растворе аммиака?
12. Если стиральный порошок образует раствор с pH, большим 11, на коробке порошка должна быть предостерегающая надпись, потому что сильные основания разрушают структуру белков. Должна ли быть такая надпись на коробке с порошком, раствор которого имеет концентрацию ионов H^-, равную $2,5 \cdot 10^{-12}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$?

Слабые кислоты

13. Константа ионизации мышьяковистой кислоты, $HAsO_2$, равна $6,0 \cdot 10^{-10}$. Чему равен pH 0,10 М мышьяковистой кислоты? Чему равен pOH этого раствора?

14. Каковы концентрация ионов CN^- и значение pOH в 1,00 М водном растворе HCN?
15. Какова равновесная концентрация иона NO_2^- в 0,25 М водном растворе азотной кислоты? Каков pH этого раствора? Какова степень диссоциации HNO_2 в указанном растворе?

Слабые основания

16. Раствор аммиака имеет концентрацию ионов водорода $8{,}0 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ л$^{-1}$. Чему равен pOH этого раствора?
17. Пиридин представляет собой органическое основание, реагирующее с водой следующим образом:

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$$

Константа диссоциации этого основания $K_b = 1{,}58 \cdot 10^{-8}$. Какова концентрация иона $C_5H_5NH^+$ в равновесном растворе, исходная концентрация которого по пиридину равна 0,10 М? Чему равен pH этого раствора?

18. Гидразин представляет собой слабое основание, диссоциирующее в воде следующим образом:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$$

Константа этой диссоциации при 25°C равна $2{,}0 \cdot 10^{-6}$. Запишите выражение для константы равновесия указанной реакции. Какова концентрация иона гидразиния, $N_2H_5^+$, в равновесном растворе, исходная концентрация которого по гидразину равна 0,010 М? Чему равен pH этого раствора?

Гидролиз

19. Чему равен pH 0,18 М раствора хлорида аммония?
20. Чему равен pH 0,025 М раствора ацетата натрия?
21. Ион гипобромита, OBr^-, является сопряженным основанием слабой бромноватистой кислоты, HOBr. При растворении в воде 0,100 М гипобромита натрия, NaOBr, получается раствор с pH = 10,85. Составьте уравнение гидролиза NaOBr и выражение для константы равновесия этой реакции. Вычислите значения константы гидролиза и константы диссоциации HOBr.
22. Фенолят-ион, $C_6H_5O^-$, является анионом слабой кислоты – фенола, C_6H_5OH. Этот анион гидролизуется по уравнению

$$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftarrows C_6H_5OH + OH^-$$

0,0100 раствор фенолята натрия имеет pH = 11,0. Запишите выражение для константы гидролиза. Вычислите ее значение и константу диссоциации фенола.

23. Для 0,100 М раствора нитрита натрия pH = 8,15. Вычислите константу гидролиза K_b для азотистой кислоты.
24. Чему равен pH для 1,0 М раствора цианида натрия?

Буферные растворы

25. Буферный раствор приготовлен из 0,30 М цианида натрия и 0,30 М HCN. Каков pH этого буферного раствора?
26. Определите pH буферного раствора, имеющего концентрацию 0,20 М по NH_3 и 0,40 М по NH_4Cl.
27. Буферная смесь приготовлена из равных объемов 0,10 М раствора уксусной кислоты и 0,10 М раствора ацетата натрия. Каков pH буферного раствора?
28. Определите pH раствора, полученного смешением равных объемов 0,20 М растворов пропионовой кислоты и пропионата натрия.

Контролирование pH

29. 0,010 моля газообразного HCl растворяют в 1 л чистой воды. Чему равно конечное значение pH полученного раствора? Если такое же количество HCl растворить в 1 л буферного раствора, описанного в предыдущей задаче, каким окажется конечное значение pH?
30. Раствор имеет концентрацию 0,10 М по муравьиной кислоте и 0,010 М по формиату натрия. Чему равен pH этого раствора? Если добавить к 1 л этого буфера 0,10 г гидроксида натрия, каким станет его конечный pH? Каким станет pH описанного раствора, если вместо этого добавить в него 1,0 г NaOH?
31. Если 20 мл 0,6 М раствора аммиака смешать с 10 мл 1,8 М раствора хлорида аммония, чему станет равен конечный pH этой смеси? Как изменится ее pH при добавлении 1 мл 1,0 М раствора HCl?
32. Если бы описанный в предыдущей задаче буферный раствор был приготовлен из 0,06 М аммиака и 0,18 М хлорида аммония, то больше или меньше, чем в предыдущем случае, изменился бы pH раствора при добавлении к нему такого же количества HCl? Объясните ответ. Каким был бы pH нового раствора до и после добавления HCl?

Титрование

33. Новокаин, Nvc, представляет собой слабое органическое основание, реагирующее с водой следующим образом:

$$Nvc + H_2O \rightleftarrows NvcH^+ + OH^-$$

Константа диссоциации этого основания $K_b = 9{,}8 \cdot 10^{-6}$. Допустим, что 0,010 М раствор новокаина титруют азотной кислотой. а) Чему равен pH раствора новокаина перед началом титрования, до того как к нему начали добавлять кислоту? б) В конечной точке титрования раствор обладает такими свойствами, как если бы это был 0,010 М раствор $NvcH^+NO_3^-$. Чему равен pH этого раствора? в) Индикатор бромкрезоловый зеленый имеет $pK_a = 5{,}0$. Годится ли этот индикатор для титрования в данном случае?
34. Если 0,10 М раствор пиридина ($K_b = 1{,}58 \cdot 10^{-8}$) титруют при помощи HCl, при каком pH раствора отношение числа эквивалентов H^+, добавленных к исходному числу эквивалентов пиридина, равно 0,50?

При каком pH раствора это отношение равно 1.00? Пользуясь данными, приведенными на рис. 5-5, укажите наиболее подходящий индикатор для этого титрования из числа перечисленных - метиловый фиолетовый, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий или ализарин.

Константа диссоциации

35. При титровании чайной ложки неизвестной одноосновной кислоты раствором NaOH неизвестной концентрации установлено следующее: после добавления 5.00 мл основания pH раствора равен 6,0; конечная точка титрования достигается, когда к раствору добавлено еще 7,00 мл основания. Вычислите константу диссоциации титруемой кислоты.

Константы равновесия

36. Пользуясь данными, приведенными в настоящей главе, определите константы равновесия для следующих реакций:

а) $NO_2^- + HF \rightleftarrows HNO_2 + F^-$

б) $CH_3COOH + F^- \rightleftarrows HF + CH_3COO^-$

в) $CH_3COOH + SO_3^{2-} \rightleftarrows HSO_3^- + CH_3COO^-$

г) $NH_3 + HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + NH_4^+$

Расположите бренстедовские кислоты, входящие в эти уравнения, в порядке возрастания силы кислот.

Многоосновные кислоты

37. Определите концентрации H^+, HCO_3^-, CO_3^{2-} и CO_2 (водн.) в насыщенном растворе угольной кислоты (0,034 М по CO_2). Чему равен pH этого раствора?
38. Определите концентрации H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-} и H_2SO_4 в 0,30 М растворе серной кислоты. Чему равен pH этого раствора?
39. Определите концентрации H^+, HSO_3^-, SO_3^{2-} и H_2SO_3 в 0,050 М растворе SO_2.
40. Определите концентрации H^+, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} и $H_3AsO_4^{3-}$ в 0,30 М растворе мышьяковой кислоты.

Вычисление ПР

41. Растворимость фосфата серебра, Ag_3PO_4, в воде при 20°C равна 0,0067 г·л$^{-1}$. Определите произведение растворимости ПР этой соли. Какова растворимость фосфата серебра (в молях на литр) в растворе, содержащем в конечном счете 0,10 моль·л$^{-1}$ ионов Ag^+?
42. Если в растворе, содержащем 0.16 моль·л$^{-1}$ ионов Pb^{2+}, концентрация хлорид-ионов доведена до 0,10 М, 99,0% ионов Pb^{2+} осаждается из раствора в виде $PbCl_2$. Чему равно ПР для $PbCl_2$?

Растворимость

43. Пользуясь данными табл. 5-7, вычислите растворимость в молях на

литр MgF_2 в чистой воде. Какова растворимость MgF_2 в 0,050 М растворе NaF?

44. Какова растворимость (в молях на литр) CoS в чистой воде. Чему равна растворимость CoS в 0,1 М растворе Na_2S.

Влияние общих ионов

45. Какова концентрация иона серебра в насыщенном растворе хромата серебра в чистой воде? В 0,10 М растворе хромата?
46. Вычислите концентрацию иона кальция в насыщенном растворе фторида кальция. Чему равна максимальная концентрация ионов кальция при растворении фторида кальция в 0,50 М растворе NaF?

Осаждение

47. Приготовлен раствор, имеющий концентрацию 0,10 М по Mg^{2+}, 0,10 М по NH_3 и 1,0 М по NH_4Cl. Будет ли из него осаждаться $Mg(OH)_2$?
48. Сколько граммов хлорида аммония следует добавить к 100 мл 0,050 М раствора гидроксида аммония, чтобы предотвратить осаждение гидроксида железа $Fe(OH)_2$ при добавлении смеси NH_4Cl-NH_4OH к 100 мл 0,020 М раствора $FeCl_2$? Предположим, что добавление твердого NH_4Cl не изменяет объем раствора.

Контроль осаждения из раствора изменением его pH

49. Произведение растворимости фосфата кальция, $Ca_3(PO_4)_2$, равно $1{,}3\cdot10^{-32}$, а константа третичной ионизации ортофосфорной кислоты $2{,}2\cdot10^{-13}$. Допустим, что 0,31 г фосфата кальция добавляют к 100 мл воды и что pH раствора изменяют до тех пор, пока весь фосфат кальция растворится. Каким должно быть при этом значение pH? (Предположим, что HPO_4^{2-} – единственная посторонняя частица, образующаяся в растворе, и что $CaHPO_4$ растворим в воде.)
50. При осаждении сульфидов металлов из общего раствора последовательное осаждение может осуществляться изменением концентрации ионов водорода. При каком pH начнет осаждаться Zn из 0,077 М раствора H_2S, в котором содержится 0,08 М Zn^{2+}? (Необходимые данные можно найти в таблицах настоящей главы.)

Растворимость и pH

51. Какова растворимость AgOH в буферном растворе, имеющем pH 13?
52. В водном растворе, насыщенном H_2S, ионное произведение имеет величину, указанную в примере 22. Вычислите растворимость FeS в воде при pH, равном 9 и 2. Как использовать зависимость растворимости FeS от pH для его аналитического выделения из раствора?
53. Вычислите растворимость $Mg(OH)_2$ в водном растворе при pH, равном 2 и 12. Как использовать зависимость растворимости $Mg(OH)_2$ от

pH для его аналитического выделения из раствора?

54. В некоторых местностях проводится частичное умягчение водопроводной воды добавлением в нее гашеной извести, $Ca(OH)_2$. Гашеная известь реагирует с HCO_3^- по уравнению

$$Ca(OH)_2(тв.) + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(тв.) + CO_3^{2-} + 2H_2O(ж.)$$

а образующиеся при этом ионы CO_3^{2-} затем взаимодействуют с имеющимися в жесткой воде ионами Ca^{2+}; осаждая их в виде $CaCO_3$. Таким образом, ионы Ca^{2+} добавляются для того, чтобы удалить из раствора ионы Ca^{2+}. В результате аварии на станции умягчения воды в Чарльстоне (штат Иллинойс, США) из водоразборных кранов однажды пошел насыщенный раствор $Ca(OH)_2$. Вычислите pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ при 0 °C. Насколько он безопасен для употребления? (См. задачу 12.) Растворимость $Ca(OH)_2$ можно определить по любому справочнику.

Осаждение

55. Для удаления ионов серебра из раствора предлагаются три различных способа: а) довести концентрацию раствора по NaI до 0,010 М; б) превратить раствор в буферную смесь с pH, фиксированным вблизи pH = 13; в) довести концентрацию раствора по Na_2S до 0,0010 М. Какой окажется равновесная концентрация ионов серебра в каждом из этих трех случаев? Какой способ удаления ионов Ag^+ из раствора наиболее эффективен?

1. *Bard A.J.*, Chemical Equilibrium, Harper and Row, New York, 1966.
2. *Butler J.N.*, Ionic Equilibrium, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1964.
3. *Butler J.N.*, Solubility and pH Calculations, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1964.
4. *Clifford A.F.*, Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1961.
5. *Gould E.S.*, Inorganic Reactions and Structure, 2nd ed., Holt, Rinehart and Winston, New York, 1962.
6. *Harwey K.B., Porter G.B.*, Introduction to Physical Inorganic Chemistry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963.
7. *King E.J.*, Acid-Base Equilibria, Macmillan, New York, 1965.
8. *King E.J.*, Qualitative Analysis and Electrolyte Solutions, Harcourt Brace Jovanovich, New York, 1959.
9. *Moeller T. O'Conner R.*, Ions in Aqueous Systems, McGraw-Hill, New York, 1972.
10. *Pauling L.*, The Nature of Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960. [Есть перевод 1-го издания: *Полинг Л.*, Природа химической связи. Пер. с англ.–М.: Госхимиздат, 1947.]
11. *Sienko M.J.*, Chemistry Problems, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1972.
12. *Sienko M.J., Plane R.A.*, Physical Inorganic Chemistry, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1963.

ГЛАВА

6

Действительно ли существуют атомы? История атомистики от Демокрита до Дюлонга и Пти

Атомистическая гипотеза дает удобную терминологию, позволяющую успешно описывать многие факты на условном языке. Но удобный способ, который атомистическая гипотеза открывает для описания характерных черт химического превращения, еще не является доказательством реальности существования атомов.

А. Смит, профессор химии Чикагского университета (1910).

Важнейшие понятия

6-1. Элементы. Земля, воздух, огонь и вода.
6-2. Соединения, горение и сохранение массы. Газы. Флогистон. Лавуазье и закон сохранения массы.
6-3. Имеет ли соединение постоянный состав? Закон постоянства состава. Эквивалентные отношения и соединительные веса.
6-4. Дальтон и атомистическая теория. Количественные отношения соединяющихся элементов и молекулярные формулы. Закон кратных отношений.
6-5. Равное число молекул в равных объемах. Гей-Люссак и Авогадро.
6-6. Канниццаро и рациональный метод вычисления атомных масс. Число Авогадро.
6-7. Атомные массы тяжелых элементов. Закон Дюлонга и Пти. Удельная и молярная теплоемкости.
6-8. Валентность (емкость насыщения) и степень окисления.

В первых пяти главах вы познакомились с большинством важнейших химических представлений: с атомами, молекулами, молем, законом сохранения массы и энергии, с поведением газов, молекулярно-кинетической теорией, узнали о химическом равновесии и кислотно-основных явлениях в растворах. Все эти представления были введены довольно бездоказательным образом. Пора перестать принимать все на веру и стать скептиком. Откуда известно, что все изложенное в первых пяти главах верно? Например, откуда известно, что вода имеет молекулярную формулу H_2O? Ведь целых 58 лет после того, как Джон Дальтон выдвинул в 1802 г. свою атомистическую теорию, лучшие химики мира считали, что вода имеет молекулярную формулу HO! Почему же они изменили свою точку зрения? На каком основании мы полагаем, что 1 атом углерода приблизительно в 12 раз тяжелее, чем 1 атом водорода? Трудно представить себе, как можно было бы сопоставлять массы равных количеств атомов, не пользуясь представлением о моле. Однако данное представление основано на существовании надежной системы атомных масс, а это снова приводит нас к вопросу об относительных массах углерода и водорода, и, таким образом, круг рассуждений становится замкнутым. Как же разорвать этот круг?

А как устанавливают порядковые номера химических элементов? Почему атомы с одинаковым порядковым номером, но различными атомными массами (изотопы) обладают столь сходными химическими свойствами, что они обозначаются одинаковым символом и рассматриваются как атомы одного и того же элемента? Откуда известно, что имеющиеся в атоме отрицательные заряды расположены на его периферии, а положительные заряды сосредоточены в крошечном ядре, в котором содержится почти вся масса атома? А что понимается под радиусом атома? Разве размеры атома не столь же трудно определить, как и его массу? Какие лабораторные измерения позволяют оперировать со столь микроскопическими величинами и как можно быть уверенным, что они приводят к правильным соотношениям?

Действительно, откуда же известно, что атомы вообще существуют? Как можно быть уверенным, что все сказанное до сих пор не является плодом разгоряченного воображения химиков? Может быть, прав профессор Смит, слова которого предпосланы этой главе? Алхимики объясняли химические реакции, отождествляя реагенты с мифологическими образами или с планетами (они с трудом отличали одно от другого): золото с Солнцем, медь с Венерой, железо с Марсом, олово с Юпитером, а свинец с Сатурном. Но чем же атомы – более удачная модель, чем древнегреческие боги? И почему водород, гелий, литий, бериллий и так далее действительно являются лучшими «элементарными веществами», чем земля, воздух, огонь и вода, согласно древнегреческому философу Эмпедоклу?

В гл. 1 мы уже упоминали об опытах Фарадея с ионами и электролизом, а также об измерении заряда и массы электрона Томсоном и Милликеном. Величайшее достижение Менделеева и Мейера, создавших периодическую систему элементов, подробно излагается в гл. 7. Работы Резерфор-

да, Бора, Шрёдингера и других создателей современной теории строения атома и химической связи описаны в гл. 8. Здесь мы совершим путешествие в более далекое прошлое и сосредоточим внимание на двух ученых, революционизировавших химию: один из них, Антуан Лавуазье (1743–1794), продемонстрировал, что важнейшим свойством, сохраняющимся в любой химической реакции, является масса, а другой, Джон Дальтон (1766–1844), выдвинул предположение об атомах как об элементарных частицах, участвующих в химических реакциях. В принципе Дальтон не первым выдвинул предположение об атомах, но он первым убедительно показал, что атомы действительно существуют и что они создают удобную основу для понимания химических реакций.

Настоящая глава представляет собой экскурс в историю химии и одновременно дает возможность разобраться в цепи важнейших химических рассуждений; обычно только так и удается добраться до истины. Один из основополагающих принципов, использованных при написании этой книги, состоит в ознакомлении с историей появления химических идей, что делает их более понятными и интересными. Такой материал исторического характера обычно излагается в виде послесловий к отдельным главам. В сущности данная глава сама является большим послесловием к первым пяти главам. По мере дальнейшего изучения химии по этой книге обязательно читайте не только текст каждой главы, но и эти послесловия; они дают некоторую передышку и содержат много интересного!

6-1. ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Одно из наиболее давних представлений в науке – это понятие об элементарных веществах, из которых состоят все остальные. За 500 лет до начала нашей эры древнегреческий философ Эмпедокл выполнил то, что можно назвать первым описанным в литературе химическим анализом. Он заметил, что при горении дерева сначала поднимается дым, или воздух, а затем возникает пламя, или огонь. Пары воды конденсируются на холодной поверхности, оказавшейся вблизи пламени. После сгорания дерева остается зола, или земля. Эмпедокл объяснил горение как разложение горящего вещества на четыре составных элемента: землю, воздух, огонь и воду. Он и более поздние авторы обобщили эти выводы и считали, что все вещества состоят из указанных четырех элементов, взятых в различных пропорциях (рис. 6-1). Вначале в этих идеях не было ничего метафизического, они всего лишь были попыткой объяснить наблюдаемое. Однако позже греки, арабы и средневековые алхимики наполнили эти представления мистицизмом. Затем землю, воздух, огонь и воду перестали считать элементами, и разные алхимики выбирали в качестве элементарных веществ природы различные наборы того, что мы сейчас назвали бы элементами или простыми веществами.

Аристотель (384–322 до н.э.) дал такое определение элемента, которое трудно улучшить даже в наше время:

«Все окружающее представляет собой элементы либо состоит из эле-

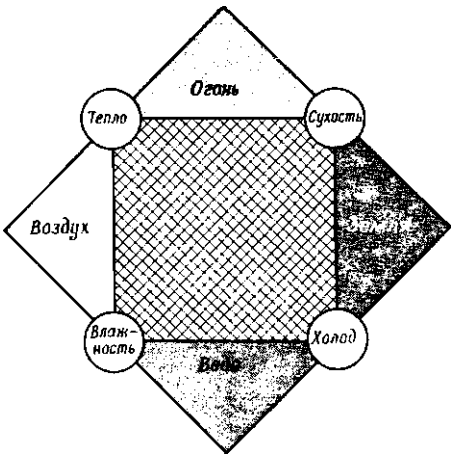


Рис. 6-1. Древнегреческие философы, жившие в V в. до н.э., считали, что все вещества построены из взятых в различных пропорциях четырех основных элементов: земли, воздуха, огня и воды. Для каждого элемента характерно наличие двух из четырех свойств, обнаруживаемых осязанием: тепло, холод, влажность, сухость. Земля считалась холодной и сухой, вода - холодной и влажной, воздух – теплым и влажным, а огонь горячим и сухим.

ментов... Элемент представляет собой то, на что можно разложить другие тела и что существует в них потенциально или действительно, но не может быть разложено само ни на что более простое или отличное от самого себя».

Однако это определение не отвечает на вопрос о том, как отличить элемент, когда мы встречаемся с ним. Более практическое определение элемента принадлежит Роберту Бойлю (1627–1691): «Элемент – это вещество, которое при химическом превращении всегда увеличивает свой вес». Это утверждение следует понимать в том смысле, который ему приписывался. Например, при ржавлении железа образующийся оксид железа имеет больший вес, чем исходное железо. Однако вес железа и соединяющегося с ним кислорода точно равен весу образующегося оксида железа. И наоборот, когда мы нагреваем красный порошок оксида ртути, происходит выделение газообразного кислорода, а остающаяся серебристая жидкая ртуть имеет меньший вес, чем исходный красный порошок. Но если это разложение проводится в закрытой реторте, можно убедиться, что в процессе реакции не происходит изменения общего веса всех веществ. (Лишь спустя 100 лет после Бойля Лавуазье провел опыты с точным взвешиванием, продемонстрировав, что в подобных реакциях выполняется закон сохранения массы.)

Согласно определению Бойля, оксид ртути не может быть элементом, поскольку он разлагается на составные части, каждая из которых легче исходного вещества. Ртуть можно было условно считать элементом, по крайней мере до тех пор, пока кому-либо не удастся разложить ее на составные части. До появления уже в нашем веке спектрометров и другой лабораторной техники было легко доказать, что вещество не является элементом, но невозможно доказать, что оно является им. Знаменитый немецкий химик Юстус Либих писал в 1857 г.: «Элементы рассматриваются как

простые вещества не потому, что мы знаем это, а лишь потому, что не знаем о них противоположного».

На примере так называемых редкоземельных элементов можно продемонстрировать трудность чисто химического доказательства, что вещество является элементом. В 1839 г. шведский химик Карл Мозандер экстрагировал из нитрата церия новый элемент, названный им лантаном (от греческого «лантанейн», что означает «спрятанный»). Спустя два года он показал, что препарат, содержащий лантан, включает в себя еще один элемент, который он назвал дидимием (от греческого «дидимос», означающего «близнец»). В 1879 г. Франсуа Лекок де Буабодран выделил из препарата дидимия еще одно вещество, самарий, и все эти вещества считались химическими элементами. Дидимий прекратил свое существование в химии в 1885 г., когда австриец Карл Вельсбах разделил его на два новых элемента – неодим («новый близнец») и празеодим («зеленый близнец»). Лишь наличие у нас периодической системы элементов и понимание принципов, на которых она основана, позволяют быть уверенным, что между водородом $_1$H и элементом с номером 105 нельзя уже открыть никаких новых элементов.

Какие же вещества являются элементами? Первыми правильно установленными элементами были металлы – золото, серебро, медь, олово, железо, платина, свинец, цинк, ртуть, никель, вольфрам, кобальт. И вообще из 105 известных к настоящему времени элементов только 22 не обладают металлическими свойствами. Пять неметаллов (гелий, неон, аргон, криптон и ксенон) были обнаружены в смеси газов, остающейся после удаления из воздуха всего имеющегося в нем азота и кислорода. Химики считали эти «благородные» газы инертными до 1962 г., когда было показано, что ксенон дает соединения со фтором, наиболее активным в химическом отношении неметаллом. Другие химически активные неметаллы представляют собой либо газы (например, водород, азот, кислород и хлор), либо хрупкие кристаллические вещества (например, углерод, сера, фосфор, мышьяк и иод). При обычных условиях лишь один неметаллический элемент – бром – находится в жидком состоянии.

6-2. СОЕДИНЕНИЯ, ГОРЕНИЕ И СОХРАНЕНИЕ МАССЫ

Большинство химиков в XVIII в. занимались получением и описанием чистых соединений, а также попытками разложить их на элементы, из которых образованы эти вещества. Больших успехов добилась в это время химия газов. В 1756 г. Джозеф Блэк полностью изменил представления химиков о газах, когда в своей докторской диссертации в Эдинбурге показал, что мрамор (который, как мы знаем, состоит главным образом из карбоната кальция, $CaCO_3$) можно разложить на негашеную известь (оксид кальция, CaO) и газ (диоксид углерода, CO_2) и что этот процесс обратим. Его эксперименты показали существование различных газов и возможность их участия в химических реакциях подобно жидкостям и твердым веществам. Один из современников Блэка, Джон Робинсон, писал:

«Он (Блэк) обнаружил, что кубический дюйм мрамора состоит по весу примерно на половину из чистой негашеной извести и такого количества воздуха, который может заполнить сосуд емкостью шесть винных галлонов (около 24 л)... Но еще удивительнее, что столь неуловимое вещество, как газ, может существовать в форме твердого камня и что его присутствие сопровождается таким изменением свойств этого камня».

В последующие годы Генри Кавендиш открыл водород (1766), Даниель Резерфорд азот (1772), а Джозеф Пристли изобрел насыщенную углекислым газом воду и открыл моноксид азота («веселящий газ»), диоксид азота, моноксид углерода, диоксид серы, хлористый водород, аммиак и кислород. В 1781 г. Кавендиш доказал, что вода состоит только из водорода и кислорода, после того как он наблюдал, как Пристли взорвал эти два газа (Пристли впоследствии вспоминал об этом как о «случайном эксперименте для развлечения нескольких философствующих друзей»). Открытие кислорода (рис. 6-2) заставило Антуана Лавуазье отказаться от господствовавшей в химии XVIII в. флогистонной теории горения. История крушения этой теории показывает важность количественных измерений в химии.

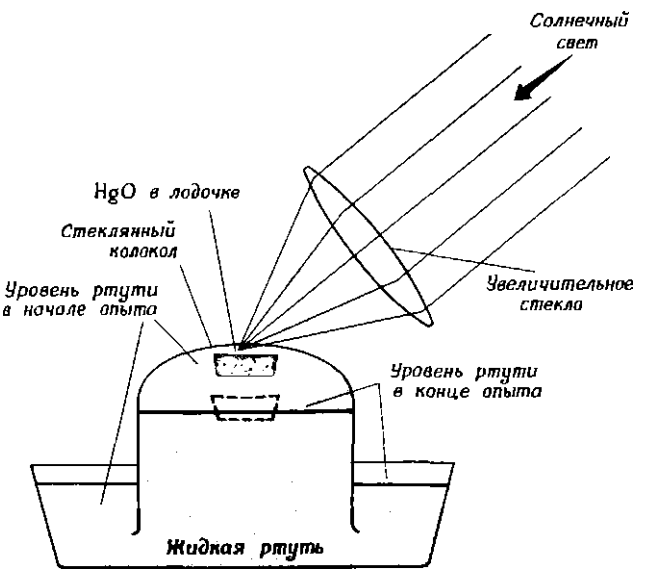


Рис. 6-2. Прибор, которым пользовался Пристли для получения газообразного кислорода. Оксид ртути в маленькой лодочке, плавающей на поверхности ртутной бани, разлагается на жидкую ртуть и кислород под воздействием солнечного тепла. Устройство ртутной бани и стеклянный колокол препятствуют утечке газообразного кислорода.

Флогистон

Когда Эмпедокл наблюдал за горением дерева, ему казалось, что при этом что-то покидает дерево: после сгорания оставалась лишь рыхлая зола. Стало общепринятым считать, что горение представляет собой разложение вещества, сопровождаемое уменьшением его веса. Оксиды металлов обычно обладают меньшей плотностью и менее компактны, чем образующие их металлы. Даже после того, как выяснилось, что оксид имеет больший вес, чем исходный металл, путаница между плотностью (весом вещества в единице объема) и самим весом приводила к ошибочным выводам. Немецкие ученые Иоганн Бехер и Георг Шталь в 1702 г. выдвинули предположение, что все горючие вещества содержат элементы, называемые **флогистоном**, который выделяется при горении вещества. Согласно этой теории:

1) металлы при нагревании теряют флогистон и превращаются в **известь** (известью называли рыхлую окалину металла);

2) известь при нагревании с древесным углем вновь поглощают флогистон и снова превращаются в металлы; древесный уголь необходим, потому что исходный флогистон рассеивается в окружающей атмосфере и исчезает;

3) следовательно, древесный уголь должен быть очень богат флогистоном.

По этой теории горящая спичка гасиет, если ее поместить в закрытую бутылку, потому, что воздух в бутылке насыщается флогистоном; дыхание живого организма представляет собой процесс очищения, в котором происходит удаление флогистона, а мышь под стеклянным колпаком умирает, когда воздух вокруг нее поглощает весь флогистон, который у нее имелся.

Поразмыслите немного над этими представлениями. До тех пор пока мы не обратимся к экспериментальному взвешиванию, теория флогистона объясняет процесс горения не хуже, чем наши современные теории, и, по-видимому, согласуется с наблюдениями о внешнем виде металлов и известей. В начале XVIII в. француз Жан Рей показал, что олово при горении увеличивает свой вес, однако химики, не привыкшие придавать большого значения весовым измерениям, не обратили внимания на работу Рея. В 1723 г. Шталь дал такое объяснение открытию Рея:

«Тот факт, что металлы, превращаясь в известь, становятся тяжелее, не опровергает флогистонную теорию, а, наоборот, подтверждает ее, потому что флогистон легче воздуха и, соединяясь с веществами, стремится поднять их вверх, а следовательно, уменьшает их вес; таким образом, вещество, потерявшее флогистон, должно быть тяжелее, чем прежде».

Не удивительно, что когда был открыт водород, полагали, что это впервые удалось выделить в чистом виде флогистон! Здесь снова произошла путаница между двумя разными представлениями – весом и плотностью (подъемной силой).

Сохранение массы

Лавуазье обнаружил, что ртутная известь при прокаливании теряет вес и что при этом образуются свободная ртуть и какой-то газ. Лавуазье измерил объем выделяющегося газа и затем показал, что когда ртуть снова превращается в известь, она поглощает точно такой же объем этого газа и настолько же увеличивает свой вес, насколько он прежде уменьшился. На основе подобных тщательных измерений веса Лавуазье предположил, что горючие вещества сгорают, присоединяя к себе кислород, в результате чего они увеличивают свой вес. (Лавуазье назвал присоединяемый газ кислородом, а Пристли – дефлогистированным воздухом, поскольку из его наблюдений можно было сделать вывод, что этот газ поглощает еще больше флогистона, чем атмосферный воздух.) Лавуазье показал, что при горении дерева, серы, фосфора, древесного угля и других веществ образуются газы, вес которых всегда превосходит вес сгоревших твердых веществ. Он выдвинул следующие возражения против приведенного Бехером и Шталем объяснения металлургических процессов:

1) металлы соединяются с кислородом воздуха, образуя извести, которые представляют собой оксиды; 2) горячий древесный уголь удаляет кислород из известей, в результате чего образуются металл и газ CO_2 (в то время его называли «связанным воздухом»); 3) следовательно, древесный уголь не соединяется с металлом; он просто удаляет кислород, который предварительно был связан с металлом в извести.

Эта теория появилась благодаря химическим весам. Лавуазье был первым химиком, который осознал важность закона сохранения массы. В своем «Элементарном курсе химии» он писал:

«Следует принять в качестве неопровержимой аксиомы, что ни в одном из процессов, осуществляемых экспериментально или в природе, ничто не создается из ничего; до начала эксперимента и после него существует равное количество материи... На этом принципе основано все искусство проведения химических экспериментов».

Лавуазье занимался не только научной деятельностью, он был прежде всего деловым человеком. Его основным занятием было участие в акционерном обществе «Генеральный откуп» – комиссии, которая до Великой французской революции на концессионной основе собирала для правительства налоги с населения. Один из биографов Лавуазье назвал сформулированный им закон сохранения массы «законом балансовой ведомости» и считал, что его открытие связано с исполнявшейся Лавуазье должностью откупщика налогов. Как бы то ни было, в 1794 г. связь Лавуазье с «Генеральным откупом» стоила ему жизни*.

---

* Председатель революционного трибунала Коффиналь в ответ на просьбу о помиловании Лавуазье, представшего перед трибуналом по обвинению в связях с аристократами, заявил: «Республика не нуждается в химиках и ученых. Не нарушайте судебного процесса!» Несомненно это была одна из самых трагических в истории науки ошибок, допущенных официальными властями.

Лавуазье опубликовал свой учебник «Элементарный курс химии» в 1789 г., и трудно переоценить то влияние, которое последний оказал на химию. Там был не только изложен закон сохранения массы в химических реакциях и опровергнута флогистонная теория, но в приложении к книге содержалось то, что в сущности является нашей современной системой номенклатуры. Поэтому для целого поколения ученых химия превратилась во «французскую науку» (разумеется, это выражение дольше всего продержалось во Франции).

5.2. Имеют ли соединения постоянный состав?

После Лавуазье химики начали проводить интенсивные количественные исследования химических реакций, основанные на измерениях массы. Постепенно выяснилось различие между соединениями и смесями или растворами. Затем разгорелся спор между теми, кто утверждал, что соотношения элементов в соединениях постоянны, и теми, кто считал возможным существование непрерывного ряда составов. Французский химик Клод Луи Бертолле приводил в подтверждение идеи о переменном составе соединений сплавы металлов. Но работавший в Мадриде Жозеф Луи Пруст настаивал на том, что соединения имеют постоянный состав, правильно догадавшись, что сплавы представляют собой твердые растворы, а не соединения. Он писал:

«Свойства истинных соединений неизменны, как и отношение их составных частей. От Северного до Южного полюса оба эти признака соединений остаются постоянными; их внешний вид может изменяться в зависимости от способа получения, но (химические) свойства соединений всегда постоянны. Никогда еще не наблюдалось различий между оксидами железа, полученными на юге или на севере. Японская киноварь имеет такой же относительный состав, как и испанская. Оксиды или муриаты (хлориды) серебра, полученные из Перу или из Сибири, ничем не отличаются друг от друга».

Это утверждение получило название **закона постоянства состава Пруста**. Спор между Бертолле и Прустом принес большую пользу, потому что многие химики отправились в свои лаборатории доказывать идеи, приверженцами которых они были, а результатом явилось быстрое накопление большого объема знаний о составе химических соединений*. Конечно, прав оказался Пруст; и все же существуют твердые кристаллические вещества, в которых из-за наличия дефектов кристаллической структуры подлинное отношение атомов не совпадает с предсказываемым идеальной химической формулой. Например, состав сульфида железа может варьировать от $Fe_{1,1}S$ до $FeS_{1,1}$ в зависимости от способа получения образца.

* Наивно считать, что химики мирно отправились в свои лаборатории, чтобы проверить, какая из двух конфликтующих теорий верна. Будем откровенны: ученые тоже люди, и наука редко развивается в беспристрастной атмосфере.

Такие вещества называются *нестехиометрическими кристаллами*; их также предложено называть «бертоллидами» по имени ученого, проигравшего в описанном выше научном споре.

Закон эквивалентных отношений Рихтера

Между 1792 и 1802 гг. никому не известный немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер сделал важное открытие, на которое не обратил внимания почти никто из его современников. Он сформулировал **закон эквивалентных отношений**: относительные количества двух элементов, соединяющиеся друг с другом, должны сохраняться также и в их соединениях с третьим элементом (если реакция с ним в принципе возможна). Этот закон легко понять на нескольких примерах. Начнем с таких фактов:

1 г водорода соединяется с 8 г кислорода с образованием воды;

1 г водорода соединяется с 3 г углерода с образованием метана;

1 г водорода соединяется с 35,5 г хлора с образованием хлористого водорода;

1 г водорода соединяется с 25 г мышьяка с образованием 25 г арсина.

Эти факты описываются следующими химическими уравнениями (неизвестными во времена Рихтера):

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
$$2H_2 + C \rightarrow CH_4$$
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$
$$3H_2 + 2As \rightarrow 2AsH_3$$

Пользуясь современной таблицей атомных масс, нетрудно проверить высказанные выше утверждения о количественных отношениях между составными частями полученных в этих реакциях соединений.

Закон эквивалентных отношений Рихтера утверждает, что при соединении углерода и кислорода друг с другом отношение их масс должно быть равно 3:8. Справедливость этого подтверждается существованием уже известного нам соединения CO_2. Если углерод и хлор реагируют друг с другом, они должны соединяться в отношении 3:35,5, и это действительно так: в наше время известна жидкость – тетрахлорид углерода, CCl_4. Закон Рихтера подтверждается и на примере таких соединений мышьяка, как $AsCl_3$ и As_2O_3, а также на примере соединения хлора с кислородом – Cl_2O.

Соединительные веса

Соединительный вес каждого элемента может быть определен как масса (вес) этого элемента, соединяющаяся с 1 г водорода. Если элемент не образует соединений с водородом, вместо этого принимают за соединительный вес массу (вес) данного элемента, соединяющуюся с 8 г кислорода

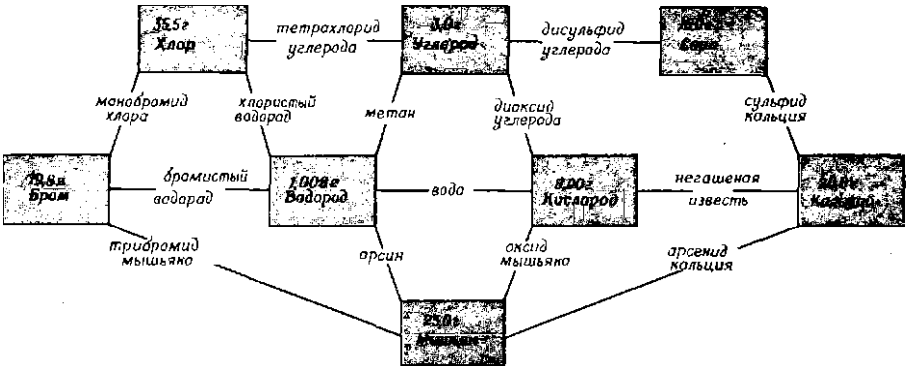


Рис. 6-3. Массы элементов, соединяющихся друг с другом при образовании указанных соединений. Диаграмма позволяет предсказать, например, что 25,0 г мышьяка должны соединяться с 35,5 г хлора или 16,0 г серы. Это подтверждается экспериментом. Мышьяк реагирует с хлором в предсказываемом весовом отношении с образованием трихлорида мышьяка, $AsCl_3$, а мышьяк и сера реагируют в предсказываемом весовом отношении с образованием сульфида мышьяка, As_2S_3.

Таблица 6-1

Соединительные веса, рассчитанные для простых соединений

Элемент	Соединительные веса (и источники их определения)*
H	1 (по определению)
O	8 (H_2O)
C	3 (CH_4, CO_2) 4 (C_2H_6) 6 (CO, C_2H_4) 12 (C_2H_2)
Cl	$35\frac{1}{2}$ (HCl, CCl_4)
Br	80 (HBr, CBr_4, ClBr)
As	25 (AsH_3, As_2O_3, $AsBr_3$)
S	16 (H_2S, CS_2) 8 (SO_2) $5\frac{1}{3}$ (SO_3)
Ca	20 (CaO, CaS, Ca_3As_2)
N	$4\frac{2}{3}$ (NH_3) $3\frac{1}{5}$ (NO_2) 7 (NO) 14 (N_2O)

* Хотя все указанные здесь соединения были известны во времена Дальтона, их химические формулы оставались неустановленными.

Соединительные веса, обнаруживающие очевидную аномалию, подчеркнуты.

или с соединительным весом любого другого элемента, который дает соединения с водородом. Составляя на этой основе целую цепь реакций, легко построить таблицу соединительных весов для всех известных элемен-

тов. Если закон Рихтера справедлив, то из него следует, что такая таблица окажется непротиворечивой, т.е. внутренне согласованной. Подобный набор соединительных весов приведен на рис. 6-3 и в табл. 6-1.

В описанной схеме есть один большой недостаток, из-за которого никто не принимал закон Рихтера всерьез. Дело в том, что многие элементы имеют больше одного соединительного веса. Действительно, углерод образует еще один оксид (мы уже знаем, что это монооксид углерода, CO), в котором отношение масс углерода и кислорода составляет только 3:4. Это означает, что соединительный вес углерода следует повысить до 6 либо соединительный вес кислорода понизить до 4. В этане C_2H_6 соединительный вес углерода равен 4, в этилене C_2H_4 он равен 6, а в ацетилене C_2H_2 достигает 12. Ожидаемый оксид серы SO вообще не обнаруживается, а в двух наиболее распространенных оксидах, SO_2 и SO_3, сера имеет соединительные веса 8 и $5\frac{1}{3}$ соответственно (рис. 6-4).

Сложнее всего обстоит дело с азотом. В аммиаке он имеет соединительный вес $4\frac{2}{3}$, а в трех оксидах, известных еще со времен Пристли, его соединительные веса равны соответственно $3\frac{1}{2}$, 7 и 14. Если известны химические формулы соединений, не составляет большого труда вычислить соединительные веса входящих в них элементов, и читатель легко проверит приведенные выше данные. Но если известны только соединительные веса, можно ли определить на их основании формулы соединений? Важную роль, которую играет количественное отношение элементов в соединениях, трудно было оценить еще и потому, что данные о составе соединений было принято сообщать в весовых процентах: ведь только Джон Дальтон предложил записывать эти данные в виде отношений к одному распро-

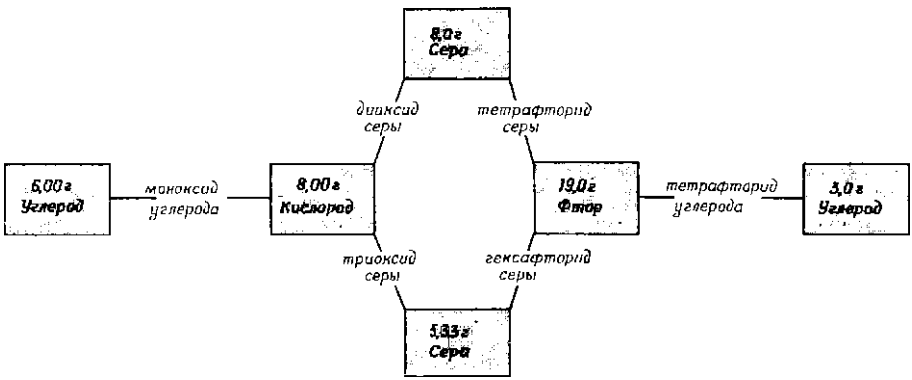


Рис. 6-4. Различные соединительные веса для серы и углерода. Отметим, что на этом рисунке и на рис. 6-3 для серы приведены три соединительных веса: 5,33, 8,00 и 16,0 г. Эти соединительные веса находятся в отношении 2:3:6. Два различных соединительных веса для углерода находятся в отношении 1:2.

страненному элементу и составлять таблицы соединительных весов, как мы и поступаем до сих пор. Когда Гемфри Дэви сообщил, что три оксида азота содержат соответственно 29,50, 44,05 и 63,30 вес.% азота, никто не обратил внимания, что азот входит в эти соединения в отношении 1 : 2 : 4. (Приведенные здесь весовые проценты представляют собой подлинные экспериментальные данные Дэви. Проверьте, правильны ли эти данные и насколько они точны.) К 1802 г. было установлено, что соединения имеют постоянный состав, а также что два элемента могут образовывать несколько различных соединений с постоянным, но отличающимся друг от друга составом. Однако никто не знал, что следует из всего этого.

6-4. ДЖОН ДАЛЬТОН И ЕГО АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Джон Дальтон, школьный преподаватель естественных наук (или «натуральной философии») из английского города Манчестера, на основе рассмотрения данных, подобных изложенным в разд. 6-3, выдвинул атомистическую теорию, которую в 1802 г. представил манчестерскому литератур-

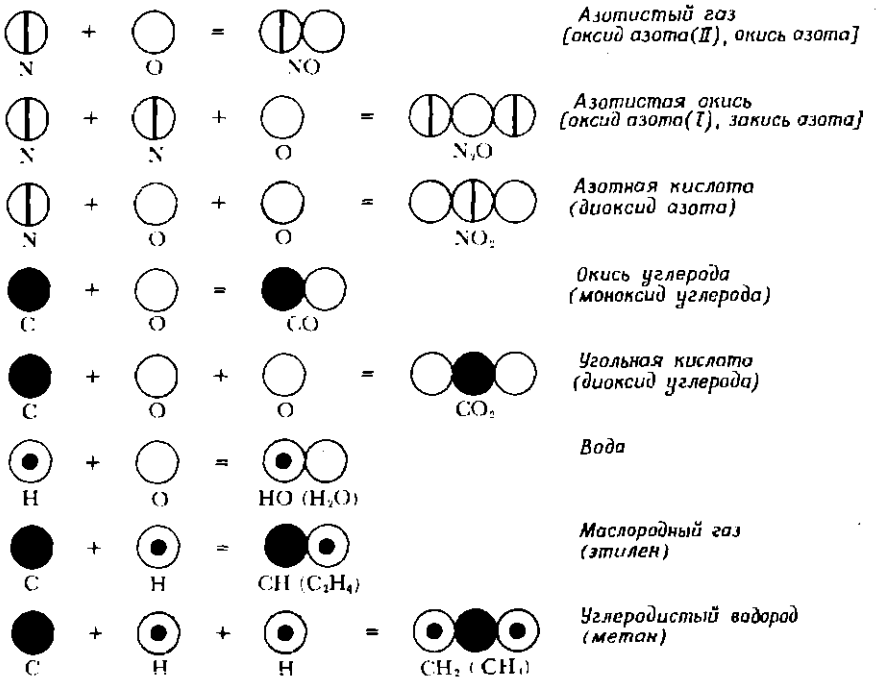


Рис. 6-5. Предложенные Дальтоном символические записи реакций, в процессе которых образуются простые соединения. Под символами Дальтона указаны современные символы. Справа приведены названия соединений, употреблявшиеся Дальтоном. Если современная формула или название продукта отличаются от использованных Дальтоном, они приводятся в скобках.

но-философскому обществу, а тремя годами позже опубликовал. Основные положения теории Дальтона были следующими:

1. Все вещества состоят из атомов. Это самые мельчайшие частицы вещества, неделимые и неразрушимые.

2. Все атомы данного элемента идентичны как по весу, так и по химическим свойствам.

3. Атомы различных элементов имеют различный вес и различные химические свойства.

4. Атомы различных элементов могут соединяться в простых целочисленных отношениях, образуя соединения.

5. При разложении соединения из него получаются исходные атомы в неизменившемся виде, которые могут затем образовать то же самое или другое соединение.

Дальтон придавал столь же большое значение весовым измерениям, как и Лавуазье, но, кроме того, Дальтон предложил удобное символическое обозначение атомов, показанное на рис. 6-5. Предложенный Дальтоном символ водорода означает нечто большее, чем просто произвольное количество водорода. Он означает один *атом* водорода либо некоторое стандартное весовое количество водорода, содержащее стандартное число атомов (подобно тому как атомная масса элемента содержит авогадрово число его атомов). Это придавало химическим формулам и уравнениям не только символический, но и количественный смысл.

Атомистические воззрения в Древней Греции

Представления об атомах были далеко не новыми. Атомистическая теория была предложена в Древней Греции Демокритом и Эпикуром за 400 лет до начала нашей эры, и в этой теории содержались, по-видимому, уже все идеи Дальтона на этот счет. Оригинальные рукописи древних греков утеряны, но нам известно об этой теории по нападкам на нее противников атомистики, а также из большой поэмы «О природе вещей», написанной в 55 г. до н.э. римским эпикурейцем Лукрецием. Благодаря Лукрецию идеи атомистики проникли в алхимию, однако в течение почти 1900 лет не оказывали существенного влияния на науку. Исаак Ньютон и Лавуазье верили в атомы, но считали их главным образом философскими понятиями или образными выражениями, помогающими рассуждать о реакциях, а не рассматривали как теоретические представления, требующие экспериментальной проверки.

Здесь следует остановиться на одном очень важном обстоятельстве. Всякая теория играет в науке важную роль постольку, и *только постольку*, поскольку она обеспечивает более ясное понимание свойств реального мира. Описание бронзы как сплава замещения олова и меди лучше, чем ее описание как слияние Юпитера и Венеры, согласно алхимической терминологии, поскольку теория, рассматривающая сплав олова с медью, предполагает постановку экспериментов, которые позволят объяснить свойства бронзы, предсказать их и даже улучшить, тогда как теория «небесного су-

пружества» ни к чему не приводит. Но, вероятно, менее очевидно, что ни атомистическая теория Демокрита, ни корпускулярная теория Ньютона не смогли значительно улучшить эти представления о небесном супружестве. Атомистическая теория стала играть важную роль лишь после того, как Дальтон начал проводить измерения, давать им объяснения и делать на этой основе предсказания.

Закон постоянных отношений

Дальтон принял в качестве отправной точки таблицу соединительных весов элементов и задался вопросом, почему должно быть постоянным количественное отношение соединяющихся элементов. Его ответ заключался в следующем: *всякое соединение состоит из большого числа одинаковых молекул, каждая из которых построена из одного и того же небольшого числа атомов, связанных между собой одинаковым образом.* Но все же Дальтону еще необходимо было знать, какое именно число атомов углерода и кислорода соединено друг с другом в каждой молекуле оксида углерода и сколько атомов водорода и кислорода соединено друг с другом в молекуле воды. Лишенный возможности руководствоваться иными соображениями, он выдвинул «правило простоты», которое вначале очень помогало ему, но затем привело к серьезному затруднению. Наиболее устойчивыми двухкомпонентными молекулами, рассуждал Дальтон, должны быть простейшие двухатомные молекулы типа AB. Если известно только одно соединение двух элементов, оно должно иметь формулу AB. Следующими по устойчивости должны быть трехатомные молекулы типа AB_2 и A_2B. Если известны только два или три соединения двух элементов, они должны принадлежать к этим трем типам. Это правило было одним из «принципов экономии», подобным правилу минимизации энергии в механике или принципу наименьшего действия в физике, которые верно сформулированы не во всех случаях. Дальтон оказался здесь на неверном пути.

Основываясь на правиле простоты, Дальтон начал с ошибочного предположения, что вода имеет двухатомную формулу HO. Вследствие этого атомная масса кислорода оказалась равной его соединительному весу 8 (относительно 1 для водорода). Затем он обратился к оксидам углерода и азота; возможные варианты их предполагаемого состава приведены в табл. 6-2. (Все атомные массы, привлекаемые нами для последующих рассуждений, основаны на достоверных экспериментальных данных, а не на данных, которыми пользовался Дальтон. Он был удивительно плохим экспериментатором. Например, атомная масса кислорода, по его собственным данным, сначала составляла 6,5, а затем он постепенно изменял ее до 8.) Один из оксидов углерода характеризуется отношением масс углерода к кислороду, равным 0,75, а другой оксид – отношением 0,375. Если один из оксидов имеет формулу CO (Дальтон полагал, что так оно и должно быть), то, как показывает табл. 6-2, другой должен иметь формулу CO_2. Следовательно, атомная масса углерода должна равняться 6. Если же второй оксид имеет формулу CO, то тогда первый из них должен иметь фор-

мулу C_2O. (Попытайтесь обосновать этот вывод самостоятельно!) В этом случае атомная масса углерода должна быть равна 3. Поскольку оксид А более устойчив к разложению, Дальтон считал, что это и должен быть моноксид углерода CO, и правильно остановился на первом варианте.

Таблица 6-2

Варианты выбора химических формул, рассматривавшиеся Дальтоном для оксидов углерода и азота

	Отношение масс C:O	Вариант 1	Вариант 2	
Оксид A	3:4	CO	C_2O	
Оксид B	3:8	CO_2	CO	
Атомная масса C (в предположении, что атомная масса O равна 8)		6	3	
	Отношение масс N:O	**Вариант 1**	**Вариант 2**	**Вариант 3**
Оксид A	$3\frac{1}{2}$:8	NO	NO_2	NO_4
Оксид B	7:8	N_2O	NO	NO_2
Оксид C	14:8	N_4O	N_2O	NO
Атомная масса N (в предположении, что атомная масса O равна 8)		$3\frac{1}{2}$	7	14

Аналогичные рассуждения заставили его в случае оксидов азота отбросить варианты 1 и 3, так как пятиатомные молекулы противоречили его правилу простоты; поэтому он верно определил и атомную массу азота, равную 7 (это значение могло быть получено в том случае, если бы атомная масса кислорода была принята равной 8).

Дальтон должен был почувствовать неладное, когда он перешел к аммиаку. Основываясь на правиле простоты, он предположил, что аммиак имеет молекулярную формулу NH. Однако поскольку $4\frac{2}{3}$ г азота соединяются с 1 г водорода, это предположение должно было означать, что азот имеет атомную массу $4\frac{2}{3}$, но это противоречило бы значению 7, вычисленному на основании данных для оксидов азота. Вместо этого Дальтон мог принять атомную массу азота равной 7 и, основываясь на этом, получить формулу аммиака путем следующих рассуждений:

$$\text{Молярное количество водорода в аммиаке} = \frac{1\text{ г}}{1\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}} = 1\text{ моль атомов H}$$

$$\text{Молярное количество азота в аммиаке} = \frac{4\frac{2}{3}\text{ г N}}{7\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}} = 0{,}667\text{ моля атомов N}$$

Поскольку молярное отношение водорода к азоту (а следовательно, и отношение числа их атомов) в аммиаке составляет 1 : 0,667 = 3 : 2, аммиаку следовало бы приписать химическую формулу N_2H_3, N_4H_6 или высшее кратное первой из них. Такой результат должен был пошатнуть веру Дальтона в правило простоты, заставить его начать все сначала и отыскать правильный ход рассуждений. Однако его подвело низкое качество собственных экспериментальных данных. Полученное им первоначальное значение соединительного веса кислорода равнялось 6,5, и лишь в 1808 г. он изменил его до 7. Дэви довел это значение до 7,5, и наконец Пруст получил правильный соединительный вес кислорода – 8 (основываясь на предположениях Дальтона). Дальтон отказывался верить этим результатам (поразительное упрямство для столь плохого экспериментатора!) и все проведенные здесь для соединений азота расчеты выполнял, пользуясь значением атомной массы азота 5 вместо 7.

Закон кратных отношений

Легко критиковать человека, который пошел по неверному пути, руководствуясь плохими данными. Но подлинным достижением атомистической теории, заставившим людей принять ее почти сразу же, было отнюдь не вычисление атомных весов. Атомистическая теория позволила прекрасно объяснить закономерность, пролежавшую никем не замеченной в опубликованной литературе свыше 15 лет, которая относилась к элементам, способным образовывать более одного соединения. Это был **закон кратных отношений** Дальтона.

Закон кратных отношений утверждает, что если два элемента соединяются друг с другом, образуя более одного соединения, то количества этих элементов находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу (или что можно умножить эти количества на подходящую постоянную и получить ряд целых чисел). Поскольку в наших рассуждениях мы пользовались соединительными весами, стоит привести еще такую формулировку закона кратных отношений: если у элемента обнаруживаются различные соединительные веса, они обязательно находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу. Например, приведенные в табл. 6-1 соединительные веса углерода относятся друг к другу, как 3 : 4 : 6 : 12 или, более наглядно, как $\frac{1}{4} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : 1$. Соединительные веса серы находятся в отношении $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$, а соединительные веса азота в NH_3, NO_2, NO и N_2O находятся в отношении $\frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{2} : 1$. Дальтон объяснил эти простые отношения тем, что 1, 2 или другое небольшое число атомов может соединяться с 1 атомом другого сорта, но что молекула, состоящая из 1,369... атомов, соединенных с 1 атомом другого сорта, согласно атомистической

теории, физически невозможна. Соединительные веса находятся в простых целочисленных отношениях потому, что атомы соединяются друг с другом небольшими целочисленными порциями.

Исследование данных, имевшихся в химической литературе, показало, что этот закон универсален. Одно дело показать, что ваша теория согласуется с вашими же новыми данными, но гораздо больше впечатляет, если она согласуется и с данными других исследователей, как это было у Дальтона. Именно поэтому его атомистическая теория получила столь быстрое и почти единодушное признание.

6.3. РАВНОЕ ЧИСЛО МОЛЕКУЛ В РАВНЫХ ОБЪЕМАХ: ГЕЙ-ЛЮССАК И АВОГАДРО

По мере того как химики пытались вывести формулы для новых и новых соединений, становилась все более очевидной ошибочность принятых Дальтоном атомных масс и его правила простоты. Никто не мог предложить надежный метод определения химических формул. Из трех возможных источников молекулярной информации соединительные веса элементов, атомные массы элементов и молекулярные формулы – можно было вычислить любой, если были известны два других. Однако прямые измерения позволяли определить только соединительные веса. Неверные предположения Дальтона о химических формулах приводили к неправильным атомным массам, а это в свою очередь вело к ошибочным формулам для новых соединений. Между 1850 и 1860 гг. было предложено более 13 различных формул уксусной кислоты – обычной кислоты, содержащейся в столовом уксусе. Французский химик Жан Дюма писал:

«Если бы это зависело от меня, я бы искоренил в науке, слово *атом*, потому что я убежден, что оно выходит за пределы проверяемого опытом, а химия никогда не должна выходить за границы проверяемого экспериментом».

Знаменитый немецкий химик Фридрих Велер еще в 1835 г. сетовал на то, что «... органическая химия вполне может свести человека с ума. Она создает у меня впечатление девственного тропического леса, полного самых удивительных вещей; из этой чудовищной и безграничной чащи невозможно выбраться и в нее страшно войти».

Однако в химической литературе уже имелся ключ к решению всей проблемы, причем он находился там еще с 1811 г. Первый шаг был сделан Гей-Люссаком, а второй – Авогадро.

Гей-Люссак

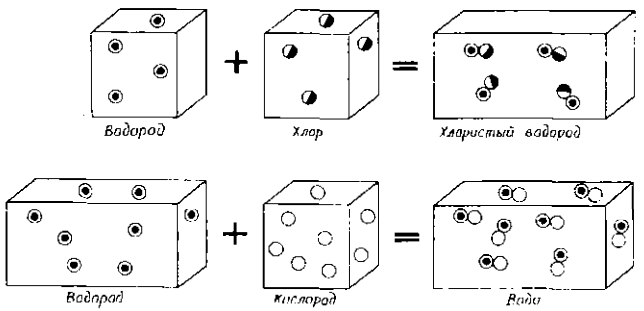
В 1808 г. Жозеф Луи Гей-Люссак (1778–1850) начал серию экспериментов с объемами реагирующих газов. Он обнаружил, что соединение равных объемов газообразного HCl и аммиака приводит к образованию нейтрального твердого хлорида аммония. Если один из этих газов вначале имелся в избытке, по окончании реакции он оставался неиспользованным. 2 объема водорода реагируют с 1 объемом кислорода с образованием

1 объема водяных паров; 3 объема водорода реагируют с 1 объемом азота с образованием 2 объемов аммиака и 1 объем водорода реагирует с 1 объемом хлора с образованием 2 объемов газообразного хлористого водорода. В этих и других экспериментах, где газовые реакции обычно инициировались искрой и проводились в замкнутом сосуде, Гей-Люссак всегда обнаруживал, что газы реагируют в простых целочисленных объемных отношениях при условии, что после взрыва продукты снова приводятся к тем же температуре и давлению, которые имели исходные газы.

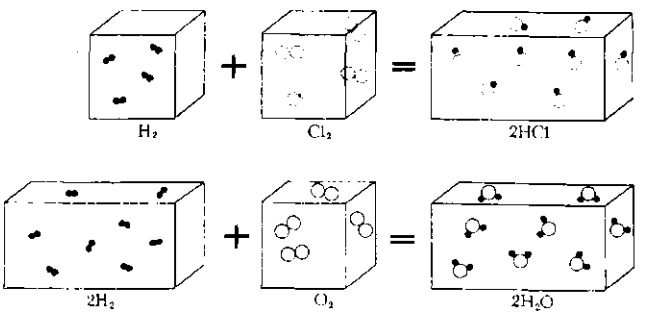
Гей-Люссак был осторожным человеком и, кроме того, находился под влиянием Бертолле, который, как мы уже знаем, не верил в соединения с постоянным составом. В своих «Записках» Гей-Люссак не делал никаких выводов из обнаруженных им закономерностей, но возможность связать их с атомистической теорией Дальтона была очевидной.

Авогадро

Дальтон использовал данные Гей-Люссака для «доказательства» того, что равные объемы газов не содержат равного числа молекул; это было еще одной его ошибкой, подобно правилу простоты. Рассуждения Дальтона иллюстрируются при помощи рис. 6-6,*а*. По иному пути пошел итальянский физик Амедео Авогадро (1776–1856). Он исходил из предположения, что *равные объемы любых газов* (при одинаковых температуре и давлении) *содержат равное число молекул*. Как показывает рис. 6-6,*б*, это предположение требует, чтобы газы таких реагирующих между собой элементов, как водород, кислород, хлор и азот, состояли из двухатомных молекул, а не просто из изолированных атомов. Если бы идеи Авогадро, опубликованные им в 1811 г., сразу же получили признание, это избавило бы химию от полувекового периода путаницы. Однако для большинства ученых идеи Авогадро представлялись всего лишь шатким предположением (равное число молекул в равных объемах), основанным на еще более шатком допущении (о двухатомных молекулах). В те времена представления о химической связи почти всецело основывались на учете сил электрического притяжения или отталкивания, и ученые с трудом могли представить себе, чтобы между двумя одинаковыми атомами могло возникнуть какое-либо другое взаимодействие, кроме отталкивания. Но если они все же притягиваются друг к другу, почему же тогда не образуются более сложные молекулы, как, например, H_3 или H_4? Шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779–1848) пытался использовать данные о парах серы и фосфора, чтобы опровергнуть идеи Авогадро. Однако Берцелиус не понимал, что в этих случаях он имел дело как раз с примерами еще более сложных агрегатов (S_8 и P_4). Сам Авогадро не мог помочь делу; он пользовался настолько путаной терминологией, что иногда казалось, будто он говорит о расщеплении атомов водорода (атомы он называл «простыми молекулами»), а не о разъединении атомов двухатомной молекулы (двухатомные молекулы он называл «составными молекулами»).



а



б

Рис. 6-6. Экспериментальные данные Гей-Люссака об объемах соединяющихся газов и их интерпретация Дальтоном и Авогадро.

Гей-Люссак установил, что 1 объем водорода и 1 объем хлора образуют 2 объема газообразного HCl и что 2 объема водорода реагируют с 1 объемом кислорода с образованием 2 объемов водяного пара.

а интерпретация Дальтона. Если объем HCl вдвое превышает каждый из объемов водорода и хлора, то на единицу объема HCl приходится вдвое меньшее число молекул, чем в водороде или хлоре. Аналогично если в единице объема водорода находится n молекул и если каждая из этих молекул образует молекулу воды в таком же результирующем объеме, то на единицу объема водяных паров должно приходиться n молекул воды. Но поскольку для этой реакции требуется только половинный объем кислорода, его плотности должно соответствовать $2n$ молекул в единице объема. Следовательно, в хлористом водороде, водороде, хлоре, водяных парах и кислороде число молекул в единице объема, согласно Дальтону, должно составлять соответственно $n/2$, n, n, n и $2n$; *б* интерпретация Авогадро. Каждая молекула водорода, хлора и кислорода состоит из 2 атомов. Поэтому все реагенты, участвующие в реакции образования HCl, должны иметь одинаковое число молекул в единице объема газа. Применяя то же предположение к реакции образования воды, удалось прийти к новой формуле воды, H_2O, и в конечном счете к полному пересмотру шкалы атомных масс Дальтона.

6-6. КАННИЦЦАРО И РАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ АТОМНЫХ МАСС

К 1860 г. путаница с атомными массами зашла так далеко, что каждый сколько-нибудь уважаемый химик имел свой собственный метод составления химических формул. В связи с этим Август Кекуле (который предложил известную «кекулевскую структуру» бензола) созвал в немецком городе Карлсруэ конференцию, на которой следовало прийти к какому-то общему согласию. Проблема была решена итальянским ученым Станислао Каннициаро (1826–1910), который предложил строгий метод нахождения атомных масс, основанный на давно забытой работе своего соотечественника Авогадро.

Исходя из гипотезы Авогадро о том, что в равных объемах любых газов содержится равное число молекул, Каннициаро рассуждал следующим образом:

1. Предположим, что атомная масса водорода равна 1,0 и что газообразный водород состоит из двухатомных молекул, как это следует из экспериментальных исследований Гей-Люссака по соединяющимся объемам газов.

2. Допустим теперь, что Авогадро сделал правильный вывод о двухатомном строении газообразного кислорода, O_2, и, следовательно, вода должна иметь молекулярную формулу H_2O, а не HO (см. рис. 6-6,*б*). Поскольку соединительный вес кислорода в воде равен 8,0, атомная масса кислорода должна быть равна 16,0, а молекулярная масса – 32,0.

3. Если в равных объемах всех газов содержится одинаковое число молекул, то молекулярная масса M любого газа оказывается пропорциональной его плотности: $M = kD$. Для определения коэффициента пропорциональности k можно воспользоваться данными об H_2 и O_2.

Газ	Плотность D, г·л$^{-1}$	Молекулярная масса M, г·моль$^{-1}$	Коэффициент k, л·моль$^{-1}$
H_2	0,0894	2,0	22,37
O_2	1,427	32,0	22,42
		Среднее значение:	22,4

(То обстоятельство, что коэффициент k принимает для H_2 и O_2 столь близкие значения, указывал, что Каннициаро находился на правильном пути.)

4. Оценим таким способом молекулярные массы ряда соединений, в которые входят элементы с интересующими нас атомными массами. Исходя из аналитических данных об относительном весовом составе этих соединений (в процентах) и об их молекулярной массе, оцененной по плотности газов, можно рассчитать массу каждого элемента, приходящуюся на массу одной молекулы. Сравнивая теперь между собой полученные массы одного и того же элемента в целом ряду соединений, следует выяснить-

Таблица 6-3

Вычисление молекулярных формул по экспериментальным данным

Соединение	Плотность D, г л$^{-1}$	Молекулярная масса, $M = kD$	Элементный состав, вес.%			Масса одной молекулы			Вероятная формула
			C	H	Cl	C	H	Cl	
Метан	0,714	16,0	74,8	25,0		12,0	4,03		CH_4
Этан	1,335	29,9	79,8	20,2	—	23,9	6,04		C_2H_6
Бензол	3,47	77,8	92,3	7,7		71,8	6,00	—	C_6H_6
Хлороформ	5,32	119,1	10.05	0,844	89,10	12,0	1,01	106,2	$CHCl_3$
Этилхлорид	2,87	64,3	37,2	7,8	55,0	23,9	5,02	35,4	C_2H_5Cl
Тетрахлорид углерода	6,81	152,6	7,8		92,2	11,9		141,0	CCl_4
			Наибольший общий делитель:			12,0	1,0	35,3	

целыми кратными какой величины они являются, и, найдя эту величину, приiять ее за атомную массу данного элемента.

В качестве примера рассмотрим данные, приведенные в табл. 6-3. Нетрудно видеть, что масса углерода в различных его соединениях оказывается кратной 12, масса водорода – кратной 1, а масса хлора – кратной 35,3. Следовательно, атомная масса углерода не может быть больше 12, однако эта величина вполне может оказаться целочисленным кратным меньшей величины, например 6, 4 или 3.

Таким образом, атомные массы, полученные методом Канниццаро, представляют собой либо истинные атомные массы, либо их целочисленные кратные. Если бы в табл. 6-3 были включены только этан, бензол и этилхлорид, в качестве атомной массы углерода можно было бы принять значение 24. Если же, наоборот, в таблицу оказалнсь включенными еще дополнительные данные о других соединениях водорода и при этом всего лишь *один* анализ привел бы для углерода к массе 6 единиц, это минимальное значение следовало бы принять в качестве атомной массы углерода, и тогда формулы приведеиных в табл. 6-3 соединиений нриобрели бы вид C_2H_4, C_4H_6, $C_{12}H_6$, C_2HCl_3 и т.д. Однако сколько бы соединений углерода ни было проанализировано методом Канниццаро, его масса в расчете на массу одной молекулы соединиения всегда оказывалась целочисленным кратным 12. Поэтому в качестве атомной массы углерода и принято значение 12.

Выводы Канниццаро были последним звеном в цепи логических рассуждений, которая вела свое начало от Пруста и его закона постоянства состава. Спор был окончен, иастало время расчетов. Учеиые могли иаходить точную атомную массу любого элемента, входящего в соединиения, плотиость паров которых удавалось измерить. Зная атомные массы элементов, можно было вычислять процентиый состав новых соединений, что давало возможиость однозначно устанавливать их химические формулы. На этой основе было введено понятие моля, которое мы уже сформулировали в гл. 1. Моль определялся как количество вещества в граммах, численно равное его молекулярной массе в шкале Канниццаро (которой мы пользуемся и сегодня; разумеется, к нашему времени точность ее стала значительно выше). Отсюда ясно, что моль любого вещества должеи содержать одинаковое число молекул. Хотя значение этого числа сначала было неизвестным, ему присвоили иазвание числа Авогадро N в знак запоздалой признательности ученому, внесшему столь большой вклад в развитие химии.

Пользуясь нашим знанием закона состояния идеального газа, нетрудно убедиться, что коэффициент k в уравнении Канниццаро представляет собой просто отношение RT/P. Действительно,

$$PV = nRT = \frac{wRT}{M}$$

откуда

$$PM = DRT$$

и, следовательно,

$$k = \frac{M}{D} = \frac{RT}{P}$$

где P – давление газа, V – его объем, n – число молей, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, w – вес образца газа, M – его молекулярная масса, D – плотность, равная w/V, и k – постоянный коэффициент, равный M/D.

Приведенные выше значения плотности газов, использованные для демонстрации рассуждений Каннициаро, относятся к нормальным температуре и давлению (1,00 атм и 273 К). Следовательно,

$$k = \frac{0{,}08205 \cdot 273}{1{,}00} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 22{,}4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Пример 1

Для трех соединений, включающих элементы C, H и S, получены следующие данные о плотности паров при нормальных условиях и о весовом составе в процентах:

Соединение	Плотность, г·л$^{-1}$	Состав, вес. %		
		C	H	S
x	3,40	16,0	0,0	84,0
y	2,14	25,0	8,4	66,6
z	2,77	38,7	9,7	51,6

Полагая, что атомная масса C равна 12, а H равна 1, как уже установлено выше, вычислите вероятную атомную массу серы S, а также вероятные формулы молекул x, y и z.

Решение

Вычислим сначала для каждого из трех соединений его молекулярную массу, пользуясь данными о плотности газа и о массе каждого элемента, приходящейся на 1 молекулу.

Соединение	Молекулярная масса	Масса одной молекулы			Вероятная формула
		C	H	S	
x	76,1	12,2	0,0	63,9	CS_2
y	48,0	12,0	4,0	32,0	CH_4S
z	62,1	24,0	6,0	32,0	C_2H_6S
	Наибольший общий делитель для S:			32,0	

Таким образом, вероятная атомная масса серы составляет 32,0 г·моль$^{-1}$.

Пример 2

Допустим, что еще одно соединение, *w*, имеет плотность паров 1,38 г·л$^{-1}$, а его весовой анализ приводит к следующим результатам: 38,7 вес.% C, 9,4 вес.% H и 51,6 вес.% S. Как эти данные должны повлиять на результаты решения примера 1?

Решение

Молекулярная масса соединения *w* должна быть равна 31,0 г·моль$^{-1}$, а его весовой состав указывает, что на 1 моль этого соединения приходится 12,0 г, т.е. 1 моль, C, 2,0 г, или 3 моля, H и всего 16,0 г серы. Следовательно, «уточненное» значение атомной массы серы оказывается равным 16,0 г·моль$^{-1}$, а молекула *w* имеет формулу CH_3S. Тогда формулы соединений *x*, *y* и *z* приобретают вид CS_4, CH_4S_2 и $C_2H_6S_2$ соответственно. Нет нужды объяснять, что такого соединения, как *w*, никогда не наблюдалось и что сера действительно имеет атомную массу 32,0 г·моль$^{-1}$.

Подобные расчеты привели к построению согласованной системы атомных масс для легких элементов, которые образуют летучие соединения, существующие в газообразном состоянии.

[illegible] АТОМНЫХ МАСС ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. ЗАКОН ДЮЛОНГА И ПТИ

Оставалась одна трудность: как быть с тяжелыми элементами, особенно с металлами, из которых нелегко получить летучие соединения? Эту проблему можно проиллюстрировать на примере свинца и серебра.

Пример 3

Соединительный вес свинца (приходящийся на 8,00 г кислорода) в оксиде свинца равен 51,8 г. Чему равна атомная масса свинца?

Решение

Согласно имеющимся данным, 103,6 г свинца соединяются с 16 г кислорода, т.е. с 1 молем атомов кислорода, но этого еще не достаточно, чтобы установить атомную массу свинца, если неизвестна химическая формула оксида свинца. Следовательно, мы снова попадаем в тот порочный круг рассуждений, из которого Каннизцаро удалось выбраться в случае легких элементов. Если бы формула оксида свинца была PbO, атомная масса свинца должна была равняться 103,6. Но если оксид свинца имеет формулу Pb_2O, атомная масса свинца имеет значение 51,8, а если правильна формула PbO_2, атомная масса свинца должна быть равна 207,2. Попробуйте показать, что в общем случае если формула оксида свинца имеет вид Pb_xO_y, то атомная масса свинца должна быть равна $103{,}6 \cdot y/x$. Такая задача имеет несколько решений.

Пример 4

Оксид серебра содержит 93,05 вес.% серебра. Чему равна атомная масса серебра?

Решение

Если для простоты взять образец оксида серебра массой 100 г, в нем должно содержаться 93,05 г серебра на каждые 6,95 г кислорода. Следовательно, соединительный вес серебра (приходящийся на 8,00 г кислорода) равен 93,05 г · (8,00 г/6,95 г) = 107,1 г. Один моль атомов кислорода соединяется с вдвое большим количеством серебра, т.е. с 214,2 г. В данном случае выбор атомной массы ограничен набором значений, кратных величине 107,1 г или частных от ее деления на целые числа, в зависимости от предполагаемой формулы оксида:

Формула соединения:	Ag_2O	Ag_3O_2	AgO	Ag_2O_3	AgO_2
Атомная масса Ag:	107,1	142,8	214,2	321,3	428,4

Необходимо иметь какой-то способ выбора между этими значениями. Но без дополнительных сведений такой способ найти невозможно.

Пьер Луи Дюлонг (1785-1838) и Алексис Терез Пти (1791-1820) предложили метод приближенной оценки атомных масс тяжелых элементов еще в 1819 г., однако из-за общей неразберихи, которая творилась в химии в то время, он тоже остался незамеченным. Эти ученые проводили систематические исследования всех физических свойств, которые могли бы коррелировать с атомной массой элементов, и обнаружили, что подобная корреляция хорошо выполняется для удельных теплоемкостей твердых тел. **Удельной теплоемкостью** вещества называется количество тепла в джоулях, необходимое для повышения температуры 1 г этого вещества на 1°С. Это свойство легко поддается измерению. Произведение удельной теплоемкости элемента на его атомную массу дает количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 моля этого элемента на 1°С, т.е. его **молярную теплоемкость**. Дюлонг и Пти обратили внимание на то, что многие твердые элементы, атомные массы которых были известны, имеют молярную теплоемкость, близкую к 25 Дж · град$^{-1}$ · моль$^{-1}$ (табл. 6-4). Это указывает, что процесс поглощения тепла должен быть связан скорее с числом имеющихся атомов, чем с массой вещества. Последующее развитие теории теплоемкости твердых тел показало, что молярная теплоемкость простых твердых тел действительно должна представлять собой постоянную величину. Однако Дюлонг и Пти не могли предложить объяснения своему открытию.

А поскольку они не могли объяснить обнаруженный факт, большинство химиков того времени сомневались в нем точно так же, как и в правиле простоты Дальтона (которое действительно было неверным) или в гипотезе Авогадро — что в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул (которая оказалась правильной). И только после того, как Канниццаро предложил способ определения атомных масс легких элементов, метод Дюлонга и Пти стал применяться для определения атомных масс тяжелых элементов.

Таблица 6-4

Данные[а] Дюлонга и Пти о молярных теплоемкостях твердых элементов[б]

Элемент	Удельная теплоемкость Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$	Атомная масса	Молярная теплоемкость, Дж·град$^{-1}$·моль$^{-1}$
Bi	0,120	212,8	25,64
Au	0,125	198,9	24,79
Pt	0,133	188,6	25,04
Sn	0,215	117,6	25,30
Zn	0,388	64,5	25,01
Ga	0,382	64,5	24,60
Cu	0,397	63,31	25,14
Ni	0,433	59,0	25,56
Fe	0,460	54,27	24,98
Ca	0,627	39,36	24,67
S	0,787	32,19	25,30

[а] Из книги: *Conant J. B.*. Harvard Case Histories in Experimental Science, Vol. 1, Harvard University Press, Cambridge. 1957, p. 305.

[б] Все приведенные здесь данные представляют собой оригинальные значения, полученные Дюлонгом и Пти (с тем лишь отличием, что атомные массы переведены в шкалу, где атомная масса кислорода равна 16,0, а калории пересчитаны в джоули). Попробуйте воспользоваться современными данными об атомных массах вместо взятых Дюлонгом и Пти, которые указаны в данной таблице, чтобы проверить, получаются ли при этом значения молярных теплоемкостей постоянными с большей точностью.

Теперь мы можем сделать выбор между возможными точными значениями атомной массы элемента, рассчитанными из аналитических данных; для этого нужно воспользоваться приближенным значением его атомной массы, полученным в предположении, что, согласно Дюлонгу и Пти, молярная теплоемкость всех твердых тел приблизительно одинакова и равна 25 Дж·град$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Пример 5

По данным Дюлонга и Пти, удельные теплоемкости свинца и серебра равны соответственно 0,123 и 0,233 Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$. Пользуясь этими данными, выберите правильные атомные массы из значений, полученных при решении примеров 3 и 4.

Решение

$$\text{Приближенное значение атомной массы свинца} = \frac{25}{0{,}123} = 203$$

$$\text{Приближенное значение атомной массы серебра} = \frac{25}{0{,}233} = 107$$

Следовательно, в предыдущих примерах следует выбрать в качестве правильных атомных масс значения 207,2 для свинца и 107,1 для серебра; после этого нетрудно найти и правильные формулы их оксидов: PbO_2 и Ag_2O.

Пример 6

Распространенный минерал кобальта, линнеит, содержит 58,0 вес.% кобальта и 42,0 вес.% серы. Удельная теплоемкость металлического кобальта равна 0,434 Дж·град $^{-1}$·г $^{-1}$. Полагая, что атомная масса серы известна и составляет 32,0 г·моль $^{-1}$, вычислите атомную массу кобальта и найдите правильную эмпирическую формулу линнеита.

Решение

Ответ: 59 г·моль $^{-1}$ и Co_3S_4.

На основании атомистической теории Дальтона, гипотезы Авогадро, закона Дюлонга и Пти и метода Каннициаро стало возможным получать атомные массы элементов по данным химического анализа, плотности газов и удельной теплоемкости твердых тел. Все это привело к известной нам таблице атомных масс, помещенной на внутренней стороне обложки этой книги. Объяснение формул химических соединений, которые стало возможным получать на этой основе, представляло собой очередную важнейшую задачу химии.

Простейшим представлением в теории химической связи, по-видимому, является понятие **валентности**, называемой также **емкостью насыщения**. Валентность элемента в данном соединении определяется как отношение его истинного атомного веса (массы) к соединительному весу в данном соединении

$$\text{Валентность} = \frac{\text{Атомный вес (масса)}}{\text{Соединительный вес}}$$

Водород по определению имеет валентность, равную 1. Валентность кислорода в H_2O и большинстве других соединений 2, но в пероксиде водорода, H_2O_2, она равна 1. Пользуясь данными табл. 6-1, можно видеть, что Cl и Br имеют валентность 1, Ca 2, а As 3; углерод может проявлять различные валентности: 4, 3, 2 и 1. Сера имеет валентность 2 в H_2S, 4 в SO_2 и 6 в SO_3. Валентность азота в аммиаке 3, в NO_2 4 и в N_2O 2. Отметим, что в указанных бинарных соединениях суммарная валентность всех атомов одного элемента точно равна суммарной валентности всех атомов другого элемента. В SO_3 один атом серы с валентностью 6 соединен с тремя атомами кислорода, имеющими каждый валентность 2. Формулировка понятия валентности, или емкости насыщения, была первым шагом на пути создания теории химической связи. Вторым шагом явилось введение положительных и отрицательных валентностей, с условием чтобы алгебраическая сумма валентностей всех атомов в молекуле была равна нулю. Водороду приписывалась валентность +1; следовательно, чтобы сумма валентностей всех атомов в молекуле воды H_2O оказалась равной нулю,

кислороду необходимо было приписать валентность – 2. Формула серной кислоты, H_2SO_4, требует, чтобы сере была приписана валентность + 6. Действительно:

$$\begin{aligned} \text{H:}\quad & 2\cdot+1=+2 \\ \text{O:}\quad & 4\cdot-2=-8 \\ \text{S:}\quad & 1\cdot+6=+6 \\ \text{Суммарная валентность:}\quad & \overline{0} \end{aligned}$$

Эти положительные и отрицательные валентности, или емкости насыщения, представляют собой не что иное, как степени окисления, уже известные нам из гл. 1. Они играют важную роль в теории химической связи, поскольку позволяют описать характер смещения электронов от одних атомов молекулы к другим ее атомам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе приведен хронологический рассказ о научном процессе, посредством которого ученые пришли к выводу, что химические соединения построены из определенного числа атомов различных элементов, имеющих индивидуальные атомные массы, а затем постепенно установили надежную и согласованную таблицу атомных масс. Представление об атомах возникло скорее как философское понятие, чем как средство описания веществ и реакций. Антуан Лавуазье заложил фундамент новой химии, доказав, что **масса** является фундаментальным свойством, сохраняющимся в химических реакциях. Джон Дальтон превратил философское понятие об атомах в реальность, показав, что атомистическая теория способна объяснять экспериментальные наблюдения, результатом которых явились **закон эквивалентных отношений** и **закон кратных отношений**.

Задача построения согласованной таблицы атомных масс оказалась не из легких, и сам Дальтон пошел по неверному пути. Порочный круг рассуждений, включающих предполагаемые атомные массы и предполагаемые молекулярные формулы, удалось разорвать лишь в 1860 г., когда Канниццаро обратился к гипотезе Авогадро, высказанной последним еще в 1811 г., но игнорировавшейся в течение 50 лет. Согласно гипотезе Авогадро, при одинаковых температуре и давлении в равных объемах любых газов содержится равное число молекул. Поскольку из этого следует, что плотность газа пропорциональна его молекулярной массе, гипотеза Авогадро открывала способ установления стандартной шкалы атомных масс, которым пользуются до настоящего времени. Тем самым была заложена количественная основа современной химии.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Из цитируемой в списке литературы к данной главе книги Мелдора [6] можно узнать, что еще в 1895 г. химик Ристин высказывался следующим образом: «Не вижу никаких оснований полагать, что когда масса

А одного вещества соединяется с массой В другого вещества, масса полученного соединения всегда и безусловно должна быть равна А + + В». Если пренебречь возможностью взаимопревращения массы и энергии, которая играет важную роль только в ядерных реакциях, как доказать ошибочность суждения Ристина? Почему в химических реакциях должна сохраняться именно масса, а не какое-нибудь другое физическое свойство, например объем, плотность или температура?

2. Почему представление о сохранении массы в химических реакциях сыграло решающую роль в опровержении флогистонной теории?
3. Воспользуйтесь простейшими положениями атомистической теории, чтобы объяснить сомневающемуся в ней скептику следующие экспериментальные закономерности:
   а) закон постоянства состава;
   б) закон эквивалентных отношений;
   в) закон кратных отношений.
4. В чем заключается предложенное Дальтоном правило простоты? Каким образом его использование привело к осложнениям?
5. Допустим, что в 1812 г. вам самим предстояло сделать выбор между следующими конфликтующими гипотезами:
   а) Газообразные элементы состоят из одноатомных частиц. Не все газы непременно имеют одинаковое число молекул в 1 л при одинаковых температуре и давлении.
   б) Все газы при одинаковых температуре и давлении содержат в 1 л одинаковое число молекул. Наиболее распространенные газообразные элементы состоят из попарно объединенных атомов.
   Какую из этих гипотез предпочли бы вы? Смогли бы вы действительно обосновать свой выбор, не прибегая к аргументам, ставшими известными уже в XX в.?
6. Как удалось Канниццаро применить гипотезу Авогадро, что ее признали 50 лет спустя после того, как она была впервые выдвинута Авогадро?
7. Почему атомная масса кислорода в шкале Канниццаро равна 16, а в шкале Дальтона только 8?
8. Как можно вычислить соединительный вес элемента, зная его атомную массу и химические формулы образуемых им соединений?
9. Как можно установить химическую формулу соединения, если известны только атомные массы и соединительные веса входящих в него элементов?
10. Как можно определить атомную массу элемента по его соединительному весу и формуле соединения, куда он входит?
11. Метод Канниццаро позволяет установить верхнюю границу атомной массы элемента, но никогда не позволяет установить ее нижнюю границу. Как объяснить эту особенность метода?
12. Покажите, что если соединительный вес серебра в оксиде серебра равен 107,1 г, а формула оксида Ag_xO_y, то атомная масса серебра определяется соотношением $214{,}2(y/x)$.

13. Почему из постоянства произведения удельной теплоемкости и атомной массы для металлов следует, что теплоемкость определяется числом частиц вещества, а не его массой?
14. Какова валентность (емкость насыщения) атома серы в следующих соединениях: H_2S, SO, SO_2, SO_3, S_8?

ЗАДАЧИ

Масса и объем

1. Следующая реакция проводится при 110°С, когда все реагенты и продукты находятся в газообразном состоянии:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

Вычислите молекулярные массы реагентов и продуктов, а также продемонстрируйте выполнение закона сохранения массы в этой реакции, т.е. покажите, что суммарная масса продуктов совпадает с массой реагентов. Сохраняется ли в этой реакции объем? Что имеет большее значение для химии – сохранение массы или объема?

2. Синтез аммиака осуществляется посредством реакции

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

Сохраняется ли масса в этой реакции? Проверьте это, пользуясь данными о молекулярных массах всех участвующих в реакции веществ. Сохраняется ли в данной реакции объем? (Что положено в основу вашего ответа на последний вопрос?)

Соединительные веса

3. Допустим, что 1,00 г некоторого металла реагирует с 0,348 г кислорода. Чему равен соединительный вес этого металла? Сколько молей металла будет соединяться с 1 молем атомов О? Если эмпирическая формула оксида металла M_2O, чему равна атомная масса металла? Можно ли при помощи периодической таблицы установить, какой это металл (таблица помещена на внутренней стороне обложки книги)?
4. Железо реагирует с кислородом с образованием оксидов различного состава, зависящего от экспериментальных условий. Содержание Fe в трех из этих оксидов следующее: 77,73, 72,36 и 69,94 вес.%. Каковы соединительные веса железа в каждом из этих соединений? Как эти соединительные веса иллюстрируют закон кратных отношений? Пользуясь сведениями об атомных массах элементов из периодической таблицы, вычислите эмпирическую формулу каждого оксида.

Гипотеза Авогадро

5. 10 л газообразного водорода, H_2, смешивают с 10 л газообразного кислорода, O_2, и инициируют реакцию между ними. Какой объем водяных паров получится, если реакция протекает при постоянных тем-

пературе и давлении? Какой реагент и в каком объеме останется в избытке? (Допустим, что температура достаточно высока для того, чтобы вода существовала в виде газа.)

6. 6 л газообразного пропана, C_3H_8, сжигают в кислороде. Сколько литров кислорода потребуется для этого? Сколько литров CO_2 и водяных паров образуется в результате реакции? Каково отношение плотностей (выраженных в граммах на литр) газообразных пропана и кислорода при одинаковых температуре и давлении?

Атомные массы

7. В помещенной ниже таблице указаны плотности паров и весовой состав четырех соединений углерода, водорода и неизвестного элемента X; данные относятся к таким же условиям, как и для тех, что приведены в табл. 6-3. Полагая, что атомные массы углерода и водорода известны, определите вероятную атомную массу элемента X и молекулярные формулы соединений A—D. Можно ли, пользуясь периодической таблицей, установить, каким элементом является X?

Соединение	Плотность, г·л$^{-1}$	Состав, вес.%		
		C	H	X
A	4,3	12,7	3,2	84,1
B	7,8	6,9	1,2	91,9
C	11,3	4,8	0,4	95,8
D	14,8	3,6	—	96,4

8. Имеются три соединения углерода с элементом Y. Соединение A содержит 86,4 вес.% Y и имеет плотность паров 3,92 г·л$^{-1}$ при тех же условиях, что и для данных, приведенных в табл. 6-3. Соединение B имеет 82,6 вес.% Y и плотность 6,16 г·л$^{-1}$, а соединение C — 61,4 вес.% Y и плотность 2,77 г·л$^{-1}$. Какова максимальная возможная атомная масса элемента Y? Если найденное значение действительно верно, каковы молекулярные формулы соединений A, B и C? Какие другие значения атомной массы Y возможны еще? При помощи периодической таблицы, помещенной на внутренней стороне обложки книги, попытайтесь установить, что за элемент Y. Каковы наиболее вероятные значения молекулярных масс соединений A, B и C?

Закон Дюлонга и Пти

9. Образец оксида меди массой 1,00 г реагирует с газообразным водородом; в результате реакции образуются вода и 0,799 г металлической меди. Удельная теплоемкость меди равна 0,385 Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$. Определите атомную массу по этим данным.

10. Допустим, что 3,70 г металла соединяются с 1,94 г газообразного кислорода. Удельная теплоемкость металла найдена равной 0,586 Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$. Определите соединительные вес металла и его атомную массу. Идентифицируйте этот металл по периодической таблице.
11. Образец урана массой 1,00 г реагирует с 0,0126 г газообразного водорода. Удельная теплоемкость металлического урана равна 0,113 Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$. Какова атомная масса урана? Определите валентность (емкость насыщения) урана.
12. Удельная теплоемкость неизвестного металла M равна 0,123 Дж·град$^{-1}$·г$^{-1}$. Этот металл образует оксид, в котором на 1 г O_2 приходится 8,50 г металла. Вычислите соединительный вес, атомную массу и валентность (емкость насыщения) металла. Запишите формулу оксида металла. Можно ли идентифицировать этот металл по периодической таблице?

Молекулярные массы и формулы

13. Соединение содержит 40,0 вес.% углерода, 53,5 вес.% кислорода и 6,67 вес.% водорода. При нормальных условиях плотность паров этого соединения равна 2,67 г·л$^{-1}$. Определите эмпирическую формулу соединения, его молекулярную массу и молекулярную формулу.
14. Соединение содержит 65,45 вес.% углерода, 29,06 вес.% кислорода и 5,49 вес.% водорода. Образец этого соединения массой 3,30 г дает при нормальных условиях 672 мл паров. Определите эмпирическую формулу, молекулярную массу, молекулярную формулу и число молекул в 3,30 г этого соединения.

Объемы газов

15. Толуол – соединение, включающее только водород и углерод,– при сжигании образует диоксид углерода и пары воды. При этом 1 объем паров толуола реагирует с 9 объемами O_2, образуя 7 объемов CO_2 и 4 объема водяных паров. Определите простейшую эмпирическую формулу толуола.
16. 2 объема неизвестного газа реагируют с 3 объемами O_2 при 110°C, образуя 2 объема CO_2 и четыре объема водяного пара; других продуктов не образуется. Определите эмпирическую формулу неизвестного газа и его молекулярную формулу.

ПОСЛЕСЛОВИЕ: ДЖОЗЕФ ПРИСТЛИ И БЕНДЖАМИН ФРАНКЛИН

Джозеф Пристли (1733–1804) представлял собой наиболее яркую после Лавуазье личность в истории химии описываемого периода. Будучи священником в Лидсе и Бирмингеме на севере Англии, а затем симпатизируя Великой французской революции, он постоянно подвергался нападкам за

смелые религиозные и политические высказывания. Пристли широко распространял свои взгляды как в области химии (что принесло ему мировую славу), так и в области политики и религии (что принесло ему громкую известность). Способный изобретатель и тщательный экспериментатор, он, однако, не отличался такой сноспособностью устанавливать теоретические законы, как его более молодой французский коллега. Проводимые Пристли опыты с кислородом вдохновили Лавуазье на исследования, которые привели к крушению флогистонной теории горения, однако Пристли упрямо продолжал придерживаться флогистонной теории до самой смерти.

В 1791 г., во вторую годовщину штурма Бастилии, в Бирменгеме возникли беспорядки. В течение трех дней город находился в руках погромщиков, которые преследовали подозреваемых в сочувствии к республиканцам. Церковь, где служил Пристли, его дом, лаборатория, приборы и рукописи были сожжены, а ему удалось переодетым бежать в Вустер. После этого он провел три тяжелых года в Лондоне и, наконец, в 1794 г. эмигрировал в Соединенные Штаты Америки. Там ему предлагали занять места ректора университета и священника, но он отклонил оба предложения, решив прожить остаток своих лет в относительном уединении.

Пристли постоянно переписывался с Бенджамином Франклином, сообщая ему о своих исследованиях по химии газов, а Франклин рассказывал о вольтовых столбах и лейденских банках. В письме к Бенджамину Вогану в 1788 г. Франклин писал:

«Передайте от меня привет добрейшему д-ру Прайсу и честнейшему еретику д-ру Пристли. Я называю его честнейшим не для того, чтобы как-то отличить от других, ибо, я полагаю, все еретики, которых я знавал, весьма достойные люди. Их достоинством является сила духа, без которой они не рискнули бы стать еретиками; они не могут позволить себе обойтись и без других достоинств, поскольку иначе дали бы преимущество в руки своих врагов, а еретики не имеют, подобно обычным грешникам, такого количества друзей, чтобы им прощались их недостатки. Не поймите меня неправильно. Я вовсе не приписываю честность моему доброму приятелю-еретику, а, наоборот, считаю, что именно честность заставила его сделаться еретиком».

За одиннадцать лет до трагедии в Бирмингеме Франклин написал письмо Пристли, полное проницательных предсказаний и в то же время весьма пессимистичное; сегодня оно так же современно, как и в 1780 г.:

«Мне всегда доставляет радость услышать о том, что Вы по-прежнему занимаетесь экспериментальными естествоиспытаниями, а также о сопутствующих Вам при этом успехах. Быстрый прогресс, достигнутый в настоящее время *подлинной* наукой, вызывает у меня иногда сожаления, что я родился слишком рано. Трудно вообразить, насколько возвысится через тысячи лет власть человека над природой. Возможно, мы научимся лишать массивные тела тяжести и придавать им абсолютную легкость, чтобы облегчить их транспортировку. Сельское хозяйство может стать менее трудоемким и удвоить свою продукцию; все болезни удастся надежно предотвратить или лечить, не исключая саму старость, и наша жизнь будет

продлена в удовольствиях за пределы допотопного стандарта. О, если бы и наука морали могла достичь такого улучшения, чтобы люди перестали быть волками по отношению друг к другу и чтобы человек наконец научился тому, что сейчас безосновательно называется гуманизмом!»

ЛИТЕРАТУРА

1. Classics in the Theory of Chemical Combination, O. T. Benfey, Ed., Dover, New York, 1963.
2. *Conant J. B., Nash L. K.*, Harward Case Histories in Experimental Science, Harward University Press. Cambridge, 1957. Критические очерки о развитии экспериментальных наук в популярном изложении, в которых широко цитируются оригинальные работы. Прекрасно способствует пониманию роли личности ученого в научном прогрессе науки. Охватывает работы Бойля, теорию флогистона, выяснение природы теплоты, атомистическую теорию, работы Пастера и открытие ферментации, а также вопросы о природе электричества.
3. *Leicester H. M.*, The Historical Background of Chemistry, Dover, New York, 1971. Интересное введение в историю химии, охватывающее древнегреческий период, алхимию арабского периода и средневековья, развитие новой химии после Лавуазье и Дальтона, а также прогресс химических идей вплоть до квантовой химии.
4. *Лукреций*. О природе вещей. I. Редакция латинского текста и перевод Ф. А. Петровского.–М.: АН СССР, 1946.
5. *McKie D.*, Antoine Lavoisier: Scientist, Economist, Social Reformer, Macmillan, New York, 1962. Очерк об ученом и общественном деятеле времен Великой Французской революции.
6. *Mellor J. W.*, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Wiley, New York, 1922. Многотомный курс, в котором первые семь глав тома 1 представляют собой хорошо написанную историю химии (с бо́льшими подробностями и цитированием оригинальных источников, чем в книге [3]).
7. *Thomas T.*, The History of Chemistry, Coulburn and Bentley, London, 1830. Содержит особенно интересное описание периода алхимии, а также работ Дальтона и развития атомистической теории; этим и заканчивается данная книга, написанная другом и научным наставником Дальтона.

ГЛАВА

7

Часто имеет еще большее значенье,
с какими
И в положенье каком войдут в сочетание
те же
Первоначала и как они двигаться будут
взаимно.
Те же начала собой образуют ведь небо
и землю,
Солнце, потоки, моря, деревья, плоды
и животных.
Но и смещения их и движения в разном
различны.

Лукреций (95–55 гг. до н. э.)
Лукреций (Тит Лукреций Кар),
О природе вещей. М–Л.:
Academia. 1936.

Важнейшие понятия

7-1. Ранние схемы классификации элементов. Металлы и неметаллы. Триады Дёберейнера и закон октав Ньюлендса.

7-2. Основа периодической систематизации элементов. Периодический закон, периодическая система и порядковый номер элемента.

7-3. Современные формы периодической таблицы. Периоды и группы. Типические (непереходные) элементы, переходные металлы и внутренние переходные металлы (лантаноиды и актиноиды). Семейства элементов: семиметаллы, щелочные металлы, щелочноземельные металлы и галогены.

7-4. Периодичность изменения химических свойств элементов на примере их бинарных соединений с водородом и оксидов. Кислотные, основные и амфотерные свойства.

В этой главе мы исследуем закономерности, обнаруживаемые во взаимосвязи между физическими и химическими свойствами элементов и их соединений. Эти закономерности приводят непосредственно к важнейшей схеме классификации материи – периодической системе элементов. Эрнсту Резерфорду, который однажды сказал, что существуют два типа науки — физика и коллекционирование марок, периодическая система элементов могла казаться доведенным до совершенства альбомом марок. Если бы данная глава была последней в нашей книге, его точка зрения представлялась бы оправданной. Однако сведéние всех элементов природы в таблицу периодической системы является лишь началом развития химии, а отнюдь не его концом. Установив схему классификации элементов, мы должны найти способ ее объяснения на основе рассмотрения свойств электронов и других субатомных частиц, из которых построены атомы. Такое объяснение – задача следующих глав. Но прежде чем обратиться к теоретическому описанию природы, надо сначала узнать, что она представляет собой в действительности.

7-1. РАННИЕ СХЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Уже на ранних этапах развития химии было известно, что различным элементам присущи особые свойства. Вначале элементы подразделяли всего на два типа – металлы и неметаллы. Металлические элементы характеризуются специфическим блеском, ковкостью (их можно расплющивать молотом в тонкие листы), тягучестью (способностью вытягиваться в проволоку), они хорошо проводят тепло и электрический ток, а также образуют с кислородом соединения, обладающие основными свойствами. Неметаллические элементы не имеют характерной внешности, как правило, они плохо проводят тепло и электрический ток и образуют оксиды с кислотными свойствами.

Триады Дёберейнера

В 1829 г. немецкий химик Иоганн Дёберейнер обнаружил существование нескольких групп из трех элементов (триад) со сходными химическими свойствами. В каждой триаде атомная масса среднего элемента оказалась приблизительно равной среднему арифметическому из атомных масс двух крайних элементов. Пары каждого элемента в триаде *хлор, бром и иод* окрашены и состоят из двухатомных молекул. Каждый из этих трех элементов соединяется с металлами и имеет соединительный вес, равный атомному весу (массе) этого элемента. Каждый элемент образует с кислородом ионы, обладающие одним отрицательным зарядом: ClO^-, ClO_3^-, BrO_3^- и IO_3^-. Атомная масса брома (80) приблизительно совпадает со средним арифметическим из атомных масс хлора (35,5) и иода (127). В табл. 7-1 указано сходство между элементами этой и других триад.

Помимо триад элементов, приведенных в табл. 7-1, Дёберейнер установил еще особую триаду металлов – *железо, кобальт и никель*. Все эле-

Таблица 7-1

Триады Дёберейнера

Триады элементов и их атомные массы	Форма существования элементов при нормальных условиях	Важнейшие соединения	Особые свойства
(I) Cl, Br, I 35,5, 80, 127	Окрашенные молекулярные вещества, состоящие из двухатомных молекул: Cl_2 (желтый) Br_2 (коричневый) I_2 (фиолетовый)	Простые соли, содержащие однозарядные анионы: Cl^-, Br^-, I^- Оксианионы, содержащие от 1 до 4 атомов кислорода: ClO_4^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO^-, IO_4^-. Молекулярные соединения с водородом: HCl, HBr, HI	Свободные элементы энергично реагируют с донорами электронов, образуя отрицательные ионы Cl^-, Br^-, I^- $2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$ $I_2 + S^{2-} \rightarrow 2I^- + S$ Соли (подобные NaCl) хорошо растворимы в воде. Соли с Li, Na и K дают нейтральные растворы. Соединения с водородом являются сильными кислотами и полностью ионизуются в воде $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$
(II) S, Se, Te 32, 79, 127,6	Окрашенные кристаллические неметаллы (Te обладает частично металлическими свойствами): S_8 (желтая) Se_8 (красный)	Простые соли, содержащие двухзарядные анионы: S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, и очень пахучие соединения с водородом: H_2S, H_2Se, H_2Te. Оксианионы, содержащие до 4 атомов кислорода: SO_3^{2-}[a], SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}. Диоксиды и триоксиды: SO_2, SO_3[a], SeO_2, TeO_2, TeO_3.	Соли с элементами, не относящимися к триадам III и IV, малорастворимы в воде: CuS, ZnS, HgS. Растворимые соли (Na_2S) дают основные растворы $S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$ Соединения с водородом являются слабыми кислотами

Продолжение табл. 7-1

Триады элементов и их атомные массы	Форма существования элементов при нормальных условиях	Важнейшие соединения	Особые свойства
(III) Ca, Sr, Ba 40, 88, 137	Металлы с большой реакционной способностью	Соли, содержащие двухзарядные катионы: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} ($BaSO_4$, $CaCO_3$, $SrCl_2$ и т. д.)	Соли придают яркую окраску пламени: Ca - оранжевую, Sr – красную, Ba – зеленую. Сульфаты и карбонаты нерастворимы в воде. Металлы медленно вытесняют водород из воды
(IV) Li, Na, K 7, 23, 39	Металлы с очень большой реакционной способностью	Соли, содержащие однозарядные катионы: Li^+, Na^+, K^+ (Li_2CO_3, NaCl, K_3PO_4 и т. д.)	Почти все соли растворимы в воде; металлы и их соли придают яркую окраску пламени: Li – красную, Na желтую, K – пурпурную. Металлы бурно реагируют с водой с образованием водорода и растворимых ионных гидроксидов $2Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2Na^+ + 2OH^-$

* Следует обратить внимание на важную роль заряда: ион SO_3^{2-} очень отличается от незаряженного SO_3.

менты этой триады имеют очень сходные свойства и почти одинаковые атомные массы. Эти металлы используются для получения конструкционных материалов (сталей) и могут, подобно железу, обладать ферромагнитными свойствами; кроме того, в состояниях окисления +2 и +3 они образуют комплексные ионы, обладающие яркой окраской.

Это обнаружение семейств элементов (впоследствии оказалось, что такие семейства не обязательно должны состоять из трех членов) побудило к дальнейшим исследованиям химиков, которые пытались найти рациональные способы классификации элементов.

Закон октав Ньюлендса

В 1855–1965 гг. было открыто много новых элементов, и химики сделали значительный шаг вперед в установлении правильных атомных масс. Были уточнены атомные массы давно известных элементов и получены довольно точные значения атомных масс вновь открытых элементов. В 1865 г. английский химик Джон Ньюлендс (1839–1898) заинтересовался проблемой периодической повторяемости свойств элементов. Он расположил легчайшие из известных элементов в порядке возрастания их атомных масс следующим образом:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Ньюлендс заметил, что в этой последовательности восьмой элемент (фтор, F) напоминает по своим свойствам первый (водород H), девятый элемент напоминает второй и т. д. Подметив, что каждый восьмой элемент в построенной им последовательности напоминает по своим свойствам исходный элемент, с которого начинается счет, Ньюлендс стал сравнивать свои химические октавы (восьмерки) с музыкальными октавами и сам назвал установленную им закономерность *законом октав*. Периодическое повторение химических свойств элементов по октавам представлялась ему проявлением их глубинной гармонии, подобной гармонии в музыке. Однако хотя такое сопоставление весьма привлекательно, на самом деле оно необоснованно. Если бы Ньюлендс знал о благородных газах, периодическое повторение свойств элементов происходило бы не по октавам, а по девяткам элементов. Ему пришлось бы отказаться от своей музыкальной аналогии, и тогда он, вероятно, избежал бы насмешек и равнодушия, к которым был весьма чувствителен. (Подробности о Ньюлендсе см. в послесловии к данной главе.)

По общему признанию, попытка Ньюлендса явилась шагом в правильном направлении, тем не менее к его схеме классификации элементов можно предъявить три серьезные претензии.

1. В таблице не нашлось места новым элементам, которые вскоре бы-

ли открыты. Более того, в конце таблицы несколько раз пришлось поставить на одно и то же место по два элемента (см. послесловие).

2. Таблица не открывала возможности научного подхода к определению атомных масс и не позволяла сделать выбор между их вероятными наилучшими значениями.

3. Некоторые элементы представлялись неудачно помещенными в таблице. Например, хром, Cr, недостаточно сходен с алюминием, Al, металлический элемент марганец, Mn, совсем не похож на неметаллической фосфор, P, а типичный металл железо, Fe, сопоставлялся с типичным неметаллом серой, S.

ОСНОВА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Как известно, открытие периодической системы элементов является главным образом заслугой русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907), хотя немецкий химик Лотар Мейер независимо и почти одновременно с ним предложил во многом сходную систему*. Насколько известно, никто из них не знал о работе Ньюлендса. Опубликованная Менделеевым в 1869 г. таблица периодической системы (рис. 7-1) соответствовала плану Ньюлендса расположить элементы в порядке возрастания атомных масс, но обладала существенными преимуществами.

1. В ней были предусмотрены длинные периоды для элементов, получивших позже название переходных металлов. В оригинальной таблице Менделеева эти длинные периоды разбиты на две части каждый, так что любой длинный период занимает в таблице две строки. Это нововведение устраняло необходимость помещать такие металлы, как ванадий, V, хром, Cr, и марганец, Mn, под неметаллическими элементами – фосфором, серой и хлором.

2. Если по свойствам элемента было очевидно, что его нельзя поместить на очередное место в таблице в порядке возрастания атомной массы, в этом месте оставлялся пробел. Например, во время появления первой таблицы Менделеева не существовало элемента, который бы по своим свойствам мог занять место непосредственно под кремнием, Si. Поэтому Менделеев оставил это место вакантным для нового элемента, который он условно назвал *экасилицием*.

3. Построение таблицы Менделеева сопровождалось научной оценкой атомных масс. Например, в результате этой работы валентность хрома в его высшем оксиде была исправлена с 5 на 6. Было известно, что соединительный вес хрома равен 8,66 г. Поэтому вместо старого значения атомной массы хрома 43,3 (= 5 · 8,66) Менделеев ввел новое более правильное значение 52,0 (= 6 · 8,66).

Индию, In, имевшему соединительный вес 38,5, приписывалась валентность 2 и, следовательно, атомная масса 77, так что, казалось бы, он дол-

---

* См.: *Н. А. Фигуровский*, Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии.– М.: Наука, 1979. *Прим. перев.*

Ряд	Группа I — R_2O	Группа II — RO	Группа III — R_2O_3	Группа IV RH_4 RO_2	Группа V RH_3 R_2O_5	Группа VI RH_2 RO_3	Группа VII RH R_2O_7	Группа VIII — RO_4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140				
9								
10			?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184		Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12				Th = 231		U = 240		

Рис. 7-1. Вид таблицы Менделеева, впервые опубликованной на английском языке в 1871 г. Элементы расставлены в порядке возрастания атомной массы. Обратите внимание на оставленное под Si свободное место для неизвестного (в то время) элемента с предположительной атомной массой 72, а также на неправильные атомные массы некоторых элементов (например, In). Буква R в формулах гидридов и оксидов обозначает любой элемент данной группы таблицы. Элементы в скобках указывают на продолжение периода, начинающегося в предыдущей строке.

Таблица 7-2

Предсказания Менделеева о свойствах элемента экасилиция (германия)

Свойства элементов и их соединений	Кремний (Si) и его соединения	Предсказанные Менделеевым свойства экасилиция (Es)	Германий (Ge) и его соединения	Олово (Sn) и его соединения
Атомная масса	28	72	72,6	119
Внешний вид	Серый, алмазоподобный	Серый металл	Серый металл	Белый металл или серый неметалл
Температура плавления, °C	1410	Высокая	958	232
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	2,32	5,5	5,36	7,28 или 5,75
Взаимодействие с кислотами и щелочами	Устойчив к кислотам; медленно реагирует со щелочами	Устойчив к кислотам и щелочами	Не взаимодействует с HCl и NaOH; реагирует с HNO_3	Медленно реагирует с конц.HCl Реагирует с HNO_3. Не реагирует с NaOH
Формула оксида и его плотность, $г \cdot см^{-3}$	SiO_2, 2,65	EsO_2, 4,7	GeO_2, 4,70	SnO_2, 7,0
Формула сульфида и его свойства	SiS_2, разлагается в воде	EsS_2, нерастворим в воде, растворим в растворе сульфида аммония	GeS_2, нерастворим в воде, растворим в растворе сульфида аммония	SnS_2, нерастворим в воде, растворим в растворе сульфида аммония
Формула хлорида	$SiCl_4$	$EsCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$
Температура кипения хлорида, °C	57,6	100	83	114
Плотность хлорида, $г \cdot см^{-3}$	1,50	1,9	1,88	2,23
Способ получения элемента	Восстановление K_2SiF_6 натрием	Восстановление EsO_2 или K_2EsF_6 натрием	Восстановление K_2GeF_6 натрием	Восстановление SnO_2 углеродом

жен быть помещен между мышьяком, As, и селеном, Se. Поскольку свойства двух последних элементов позволяли разместить их соответственно под фосфором и серой, которые располагались сразу же друг за другом, мышьяк и селен также следовало разместить непосредственно друг за другом. Критический пересмотр положения дел с индием показал, что его атомная масса должна быть принята равной 114,8 соответственно валентности 3, что согласовалось с размещением индия в периодической таблице под алюминием (и галлием в современной таблице).

До Менделеева полагали, что атомная масса платины, Pt, больше, чем у золота, Au. Но Менделеев придерживался иной точки зрения, основываясь на химических свойствах этих двух металлов и месте, которое он отвел им в своей таблице. Новые измерения, вдохновленные работами Менделеева, показали, что атомные массы составляют 198 для платины и 199 для золота, что заставляло поместить в таблице платину раньше золота и под палладием, Pd, который более всех других элементов напоминает платину.

4. На основе установленных периодических закономерностей, отраженных в построении таблицы, Менделееву удалось предсказать свойства еще не открытых элементов. Эти предположения впоследствии оказались поразительно точными, как можно воочию убедиться, сопоставляя предсказанные Менделеевым свойства экасилиция со свойствами открытого позже элемента, названного германием, Ge, который теперь занимает в таблице Менделеева место экасилиция. Свойства обоих элементов приведены в табл. 7-2.

Рассмотрение табл. 7-2 показывает, что Менделееву удалось очень точно предсказать физические и химические свойства недостававшего в его системе элемента. Этому элементу отводилось место в периодической таблице под кремнием, Si, и над оловом, Sn. Физические свойства германия представляют собой как раз нечто среднее между свойствами кремния и олова. Для предсказания химических свойств экасилиция Менделеев воспользовался также данными о закономерном изменении свойств в триаде фосфор мышьяк – сурьма (Sb), являющейся в периодической таблице правым соседом триады кремний – экасилиций – олово.

Подобными корреляциями впоследствии руководствовались при поисках новых элементов даже в тех случаях, когда известные данные не согласовывались с другими закономерностями. Одним из результатов таких исследований было уточнение атомных масс и плотностей элементов.

Периодический закон Д. И. Менделеева

Результатом открытий Менделеева явился сформулированный им **периодический закон**: свойства химических элементов не произвольны, а находятся в периодической зависимости от их атомной массы.

И все же после того, как было открыто большинство элементов

и тщательно установлены их атомные массы, в периодической системе еще оставалось несколько аномалий.

Например, в настоящее время установлено, что атомные массы возрастают в такой последовательности: Fe, Ni, Co, Cu в четвертом периоде (ср. с 4-й строкой рис. 7-1), Ru, Rh, Pd, Ag в пятом периоде (ср. с 6-й строкой рис. 7-1) и Os, Ir, Pt, Au в шестом периоде (ср. с 10-й строкой рис. 7-1). Однако Ni по своим свойствам больше напоминает Pd и Pt, чем Co. Кроме того, оказалось, что Te имеет большую атомную массу, чем I, но I несомненно сходен по химическим свойствам с Cl и Br, а Te сходен с S и Se. Наконец, после открытия благородных газов обнаружилось, что Ar имеет большую атомную массу, чем K, тогда как все остальные благородные газы имеют меньшие атомные массы, чем ближайшие к ним щелочные металлы. Совершенно очевидно, что во всех трех отмеченных случаях нельзя руководствоваться атомными массами при размещении элементов в периодической системе. Поэтому всем элементам периодической системы были приписаны порядковые номера от 1 до 92 (в наше время до 105). (Порядковые номера элементов приблизительно соответствуют возрастанию их атомных масс.) Если расположить элементы в периодической таблице в последовательности возрастания их порядковых номеров, химически сходные элементы образуют в ней вертикальные колонки (семейства или группы).

В 1912 г. Генри Мозли (1887–1915) обнаружил, что частота рентгеновского излучения, испускаемого элементами при бомбардировке электронным пучком, лучше коррелирует с их порядковыми номерами, чем с атомными массами. Закономерная взаимосвязь между порядковым номером элемента и частотой (или энергией) рентгеновских лучей, испускаемых элементом, определяется внутриатомным строением элементов. Как мы узнаем из гл. 8, электроны внутри атома располагаются по энергетическим уровням. Когда элемент бомбардируется мощным пучком электронов, атомные электроны, находящиеся на самых глубоких энергетических уровнях, или, иначе, электроны из самых внутренних оболочек (ближайших к ядру), могут вырываться из атомов. Когда внешние электроны переходят со своих оболочек на образовавшиеся вакансии, атомы излучают энергию в форме рентгеновских лучей. Рентгеновский спектр элемента (набор частот испускаемого рентгеновского излучения) содержит в себе информацию об электронных энергетических уровнях его атомов. В настоящий момент для нас важно то, что эта энергия зависит от заряда ядра атома. Чем больше заряд атомного ядра, тем прочнее связаны с ним самые внутренние электроны атома. Тем большая энергия требуется для выбивания из атомов этих электронов и, следовательно, тем большая энергия испускается, когда внешний электрон переходит на вакансию во внутренней электронной оболочке. Мозли установил, что частота испускаемого при этом рентгеновского излучения (ее обозначают греческой буквой «ню», ν) связана с порядковым номером элемента Z соотношением

$$\nu = c(Z - b)^2$$

в котором c и b представляют собой постоянные, характерные для определенной линии рентгеновского спектра и одинаковые для всех элементов.

В апреле 1914 г. Мозли опубликовал результаты исследования 39 элементов, от $_{13}$Al до $_{79}$Au. (Напомним, что порядковый номер элемента указывается индексом слева внизу от символа элемента.) Часть полученных им данных воспроизводится на рис. 7-2. Мозли писал: «Спектры элементов представляют собой равноотстоящие друг от друга горизонтальные линии. Выбранная последовательность расположения элементов соответствует возрастанию их атомных весов (масс), за исключением случаев Ar, Co и Te, когда она не согласовывалась с последовательностью изменения их химических свойств. Между элементами Mo и Ru, а также между Nd и Sm и между W и Os остаются вакантные места для спектральных линий, но элементы, которым могли бы соответствовать линии в этих местах, неизвестны... Все это эквивалентно тому, как если бы мы приписали последовательным элементам ряд характеризующих их последовательных целых чисел... Тогда, если бы какой-либо элемент не удавалось охарактеризовать такими числами или произошла ошибка в составлении последовательности элементов либо в нумерации мест, оставленных для еще неизвестных элементов, установленная закономерность (прямолинейная зависимость) оказалась бы сразу же нарушенной. Это позволяет на основании одних лишь рентгеновских спектров заключить, не пользуясь никакой теорией строения атома, что указанные выше целые числа действительно могут характеризовать элементы... Недавно Резерфорд показал, что наиболее важной составной частью атома является расположенное в его центре положительно заряженное ядро, а Ван-ден-Броек выдвинул предположение, что заряд этого ядра во всех случаях представляет собой целочисленное кратное от заряда ядра водорода. Есть все основания предполагать, что целое число, определяющее вид рентгеновского спектра [элемента], совпадает с числом единиц электрического заряда в ядре [его атомов], и, следовательно, данные эксперименты самым серьезным образом подтверждают гипотезу Ван-ден-Броека*».

Впоследствии оказалось, что тремя упоминавшимися Мозли неизвестными элементами являются элемент 43 (технеций, Tc), 61 (прометий, Pm) и 75 (рений, Re). В 1923 г. Д. Костер и Г. Хевеши показали, что одна из отсутствовавших линий на графике Мозли принадлежит новому элементу гафнию (Hf 72). По-видимому, работа Мозли явилась одним из наиболее важных шагов в построении периодической системы элементов. Она показала, что порядковый (атомный) номер (или заряд ядра атома), а не атомная масса является важнейшим свойством элемента, определяющим его химическое поведение.

* Ко времени опубликования этой работы Мозли уже находился в Британской армии, а меньше чем через год погиб на Галлипольских холмах в возрасте 27 лет.

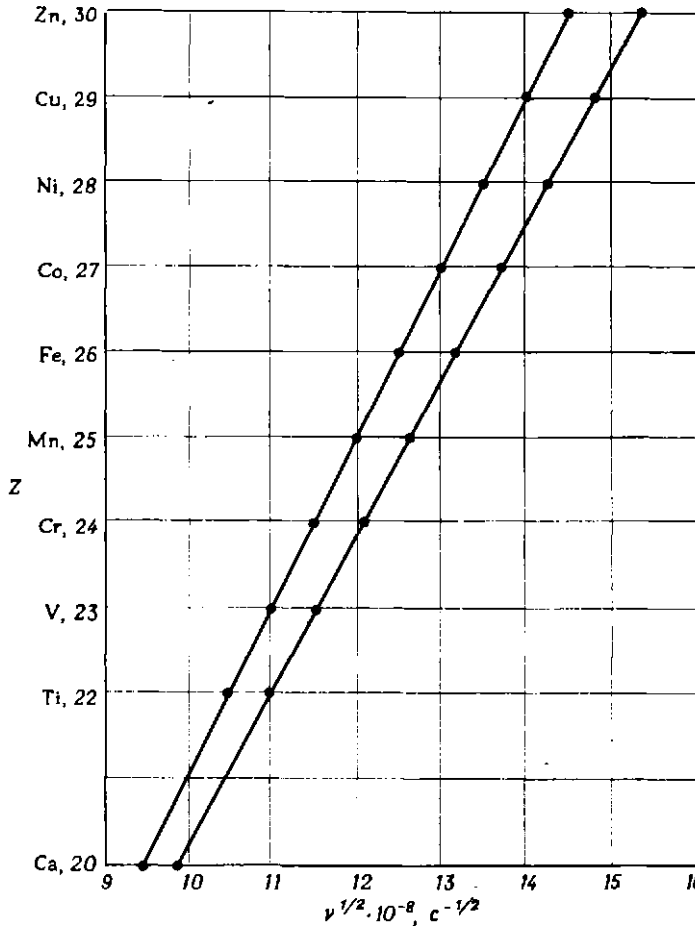


Рис. 7-2. График Мозли, показывающий зависимость квадратного корня из частоты рентгеновского излучения элемента (от кальция до цинка) от порядкового номера элемента. Две линии соответствуют двум различным наблюдаемым частотам в спектре каждого элемента.

7-3. СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Чтобы понять, как построена периодическая таблица, лучше всего попробовать составить ее самим. Хотя это может показаться трудной задачей, на деле оказывается, что для понимания своеобразной формы периодической таблицы, помещенной на внутренней стороне обложки данной книги, требуется иметь не так уж много познаний в химии. Если, следуя

Мозли, расположить элементы в порядке возрастания их порядковых номеров, то обнаруживается, что некоторые химические свойства повторяются через определенные интервалы (см. верхнюю часть рис. 7-3). Так, химически инертные **благородные газы** (по крайней мере считавшиеся инертными до 1962 г., когда были получены соединения ксенона со фтором и кислородом), He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn, имеют порядковые номера 2, 10, 18, 36, 54 и 86, т.е. расположены с интервалами в порядковых номерах 2, 8, 8, 18, 18, и 32. За каждым из этих газов непосредственно следует мягкий металл с чрезвычайно большой реакционной способностью, который обладает свойством образовывать ион с зарядом $+1$; все такие металлы образуют семейство **щелочных металлов**: Li, Na, K, Rb, Cs и Fr. Каждому благородному газу предшествует элемент с высокой реакционной способностью, обладающий свойством присоединять к себе электрон и образовывать ион с зарядом -1; к этим элементам относятся водород и **галогены**: F, Cl, Br, I и At. Эти важнейшие элементы показаны в верхней части рис. 7-3 светлыми кружками.

Указанное сходство между элементами, принадлежащими к общим семействам, становится более наглядным, если разделить непрерывный ряд из 105 известных элементов, показанный в верхней части рис. 7-3, на несколько рядов, называемых **периодами** (см. среднюю часть рис. 7-3). Однако первый период состоит всего из двух элементов, в то время как второй и третий периоды содержат по 8 элементов, следующие два - по 18, а шестой и, по-видимому, седьмой периоды имеют по 32 элемента. Возникает вопрос, как расположить 8 элементов над 18 и в свою очередь 18 элементов над 32 элементами?

Нетрудно сообразить, что поскольку щелочноземельные металлы Be, Mg, Ca, Sr и Ba очень сходны по своим химическим свойствам, их следует расположить друг под другом, как это и сделано на рис. 7-3. Каждый период завершается элементами с неметаллическими свойствами, и O, S, Se и Te образуют семейство элементов с валентностью 2, у которых при переходе от O к Te постепенно нарастают металлические свойства: O типичный неметалл, а Te располагается в особой пограничной зоне таблицы между металлами и неметаллами, где находятся так называемые **семиметаллы** («полуметаллы»), или **металлоиды***. Элементы N, P, As, Sb и Bi образуют семейство, отличительной особенностью элементов в котором является способность присоединять три электрона в некоторых соединениях, а также постепенный переход от неметаллических свойств у N и P к семиметаллическим у As и металлическим у Sb и Bi. Элементы C, Si, Ge, Sn и Pb также образуют семейство, характерным свойством элементов в котором является валентность 4. Для этих элементов пограничная линия между металлами и неметаллами располагается на один период выше: C типичный неметалл, Si и Ge семиметаллы, а Sn и Pb – металлы. Наконец, семейство элементов B, Al, Ga, In и Tl образует ионы с зарядами $+3$;

* Металлоидами иногда неправильно называют неметаллы. *Прим. перев.*

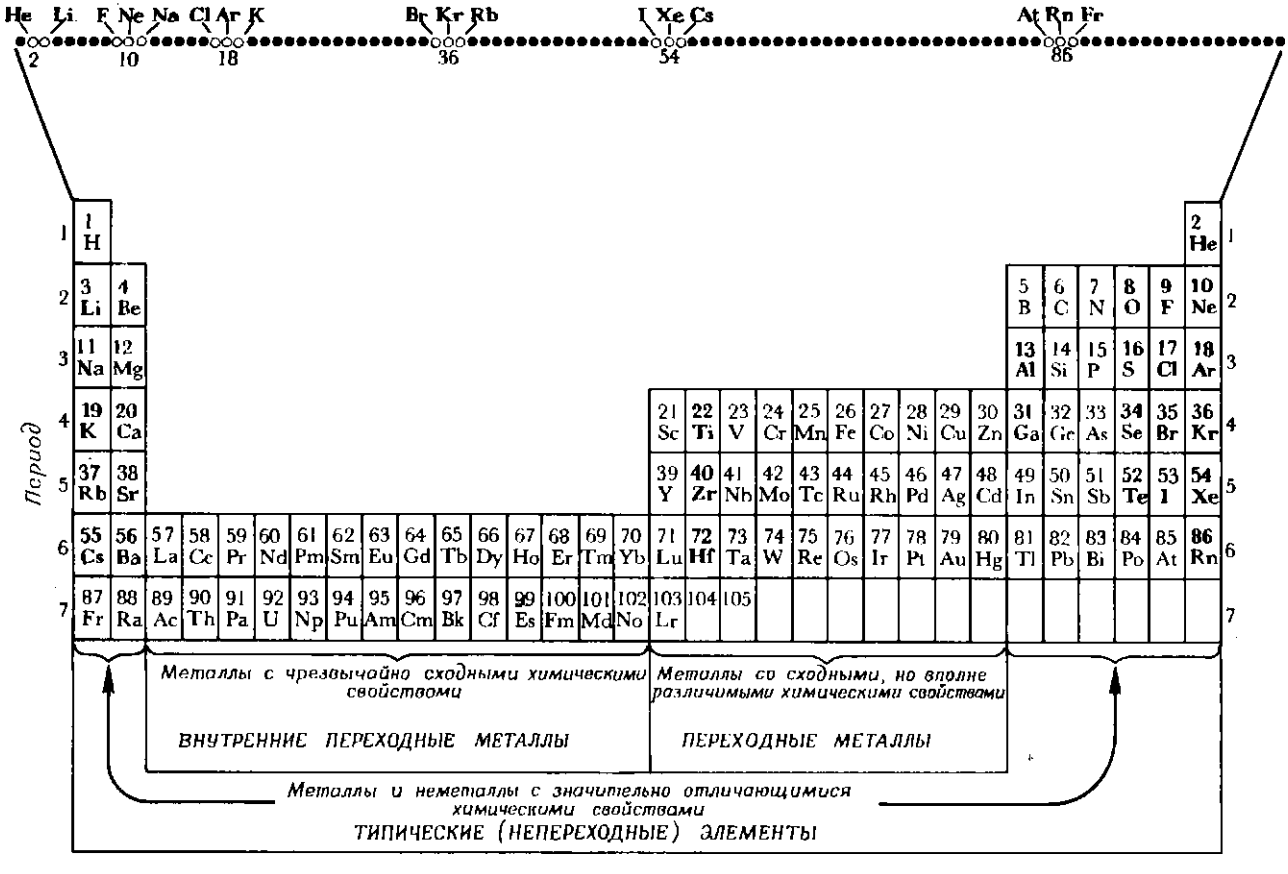


Рис. 7-3. Полная форма таблицы периодической системы элементов. Если элементы выстроены в один ряд по возрастанию порядкового номера, как это показано в верхней части рисунка, повторяемость сходных химических свойств наталкивает на мысль о возможности построения периодической таблицы «складной», длиннопериодной формы, показанной в нижней части рисунка. Все элементы можно подразделить на три категории по степени изменяемости их физических

бор обладает свойствами семиметалла, а все остальные элементы – металлы. Элементы Al и Ga обладают бо́льшим сходством свойств, чем Al и Sc. Но для того, чтобы разместить Al над Ga, необходимо сдвинуть периоды, содержащие по 8 элементов, до предела направо над периодами с 18 элементами.

«Лишние» элементы в четвертом и пятом периодах (от $_{21}$Sc до $_{30}$Zn и от $_{39}$Y до $_{48}$Cd) образуют ряды металлов, способных находиться в различных ионных состояниях, среди которых чаще всего обнаруживаются состояния окисления $+2$ и $+3$. При переходе вдоль этих рядов свойства входящих в них элементов изменяются значительно меньше, чем в ряду B, C, N, O и F. Указанные «лишние» элементы называют **переходными металлами**. (Вопрос о происхождении этого названия обсуждается в гл. 9 и 10). Обратившись к установлению параллелей в химических свойствах у элементов пятого и шестого периодов, можно обнаружить, что между элементами $_{40}$Zr и $_{72}$Hf имеется значительное сходство. В данном случае также имеет смысл сдвинуть все элементы пятого периода после $_{38}$Sr до предела вправо над шестым и седьмым периодами. «Лишние» элементы шестого периода (от $_{57}$La до $_{70}$Yb) оказываются практически идентичными по своим химическим свойствам. Эти элементы называются **редкоземельными**, или **лантаноидами**. Соответствующие им элементы седьмого периода (от $_{89}$Ac до $_{102}$No) называют **актиноидами**. Поскольку все лантаноиды очень сходны по химическим свойствам, в природе они обнаруживаются всегда вместе друг с другом и с большим трудом поддаются разделению.

Таким образом, все элементы можно подразделить на три большие части (см. рис. 7-3): **типические** (или **непереходные**) **элементы**, для которых характерно значительное изменение свойств внутри каждого периода; **переходные металлы**, более сходные друг с другом, но все же легко различимые, и, наконец, **внутренние переходные металлы** (лантаноиды и актиноиды) с очень сходными свойствами. Название типических элементов связано с тем, что они обнаруживают гораздо большее разнообразие свойств, чем другие элементы, а также изучены раньше других.

(Радиоактивность и ядерная неустойчивость актиноидов, особенно урана, придали им историческое значение, которое совершенно не оправдывается их чисто химическими свойствами. Химики старшего поколения все еще представляют себе уран как малоприметный тяжелый элемент, используемый для изготовления желтых керамических глазурей и цветных стекол. Какая ирония, что для ведения ядерной войны может использоваться то же сырье, что и для изготовления цветных стекол!)

Существует более компактная форма периодической таблицы, которая нагляднее показывает относительное изменение свойств соседних элементов (рис. 7-4). Закономерности изменения химических свойств могут быть легче поняты, если исследовать только типические элементы, рассматривая переходные металлы отдельно как особый случай и вообще оставляя в стороне вопрос о внутренних переходных металлах. В такой таблице вертикальные колонки называются **группами** и группы типических элементов нумеруются от IA до VIIA, а группа инертных (благородных) газов счи-

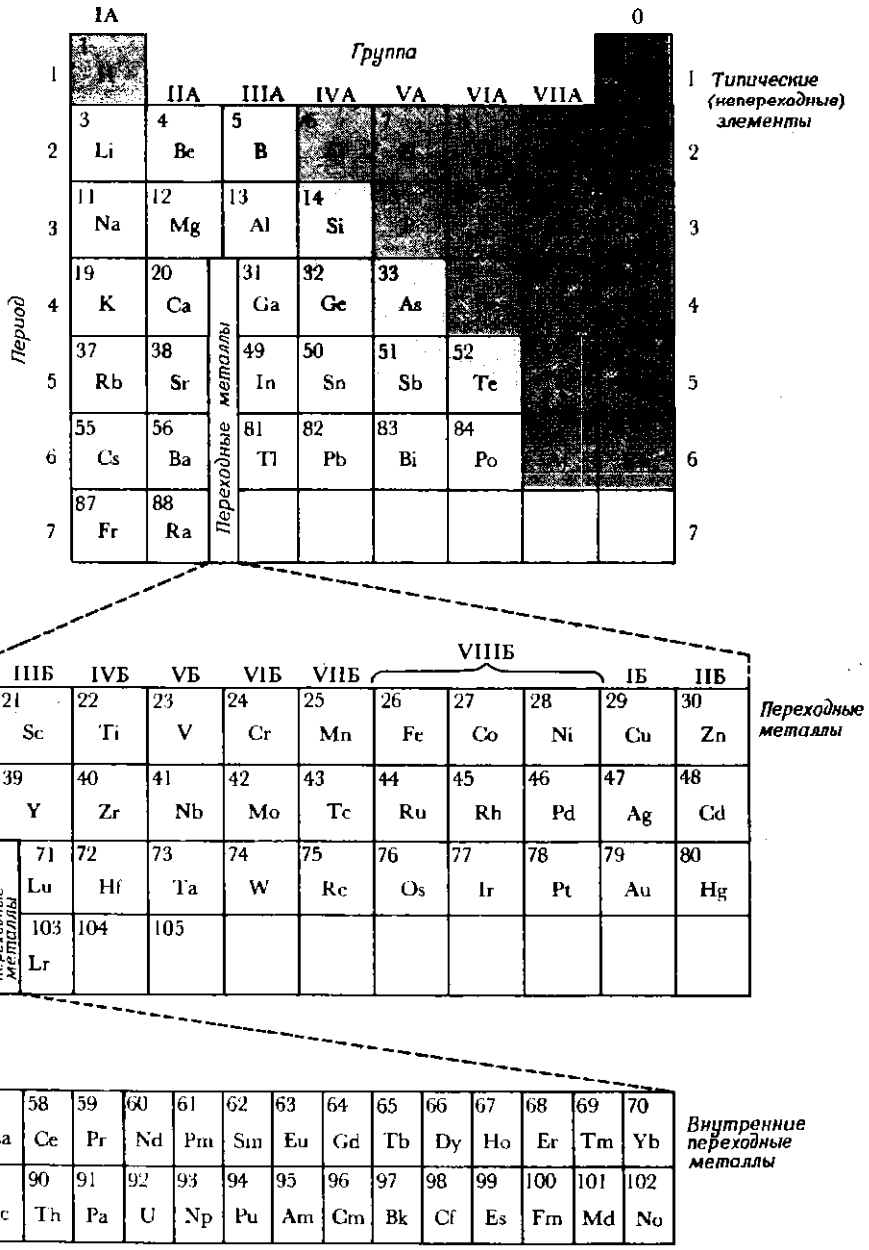


Рис. 7-4. Компактная, короткопериодная форма периодической таблицы, подчеркивающая естественное подразделение всех элементов на три категории: типические элементы с быстро изменяющимися свойствами, более сходные между собой переходные металлы и чрезвычайно сходные внутренние переходные металлы. Неметаллические элементы расположены в темноокрашенных клетках, а семиметаллы в светлоокрашенных. Длиннопериодная форма периодической таблицы, помещенная на внутренней стороне обложки книги, представляет собой нечто среднее между изображенной здесь короткопериодной таблицей и длиннопериодной таблицей, показанной на рис. 7-3.

тается нулевой (0). Группы переходных элементов нумеруются таким образом, чтобы было понятно, как они должны входить в таблицу, составленную из групп типических элементов. А именно их нумерация начинается с группы IIIБ и продолжается до группы VIIБ, после чего три следующие колонки объединяются под названием группы VIIIБ и только после этого идут группы IБ и IIБ. Таким образом, группа IIIБ следует за группой IIA типических элементов, а группа IIБ предшествует группе IIIA. Эти обозначения становятся понятнее при рассмотрении «длиннопериодной» формы таблицы периодической системы, помещенной на внутренней стороне обложки книги. Нетрудно убедиться, что такая форма таблицы представляет собой нечто среднее между компактной формой, показанной на рис. 7-4, и полной формой, изображенной на рис. 7-3. Свойства всех лантаноидов и всех актиноидов внутри семейств настолько сходны, что нет смысла подразделять эти элементы на группы.

В данном разделе будет показано, как периодическая система позволяет предсказывать молекулярные формулы и химические свойства соединений металлов и неметаллов с водородом и кислородом.

Бинарные гидриды

Как можно видеть из рис. 7-5, элементы первых трех периодов образуют с водородом соединения, в которых число атомов водорода, приходящееся на один атом типического элемента, в пределах каждого периода закономерно изменяется от 1 до 4 и снова до 1. Число присоединенных атомов водорода оказывается равным номеру группы элемента или 8 минус номер его группы в зависимости от того, какой из двух вариантов меньше. Уже одного этого факта достаточно, чтобы объяснить, как связаны атомы водорода в его соединениях.

Соединения металлов с водородом, называемые *гидридами*, являются преимущественно ионными. В гидридах щелочных металлов, например KH или NaH, происходит перенос отрицательного заряда к атому водорода. Гидриды щелочных металлов обладают кристаллической структурой типа NaCl (см. гл. 1). В соединениях BeH_2, MgH_2 и AlH_3 обнаруживается своеобразный тип связей с «мостиковыми» атомами водорода. В кристаллах этих соединений каждый атом H равноудален от двух соседних атомов металла и образует между ними «водородный» мостик. Во всех случаях, когда на атомах H имеется избыточный отрицательный заряд, он используется для образования второй связи с еще одним атомом, если у последнего имеются неиспользованные возможности образования связей. Отрицательно заряженные атомы H имеются и в NaH, но в данном случае

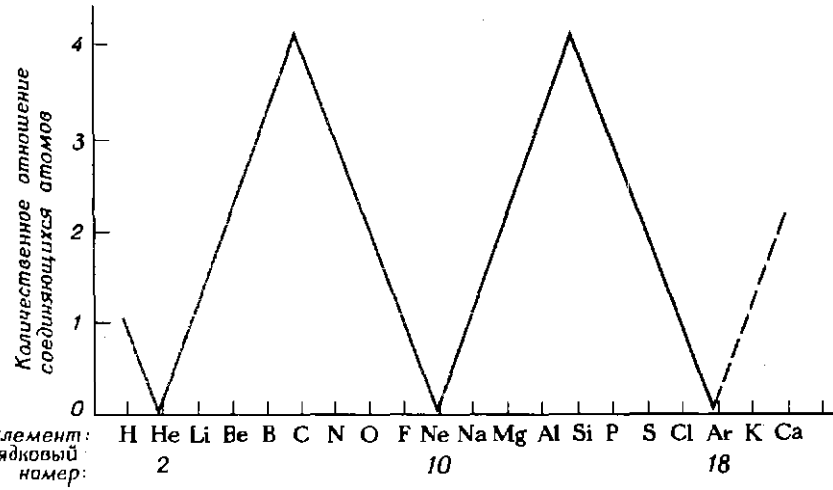


Рис. 7-5. Периодические изменения количественного отношения соединяющихся атомов в бинарных соединениях легких элементов с водородом. Число атомов водорода, соединенных с одним атомом элемента, обычно равно номеру группы элемента либо 8 минус номер его группы в зависимости от того, какой из двух вариантов меньше.

отсутствует возможность образования кратных связей. Однако гидриды Be, Mo и Al удовлетворяют обоим требованиям и образуют мостиковые структуры. Соединение бора с водородом, B_2H_6 (схематически изображенное на рис. 7-6), дает пример образования водородного мостика внутри молекулы; подобные связи образуются и в других гидридах бора (бороводородах, к числу которых относятся B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} и $B_{10}H_{14}$).

С элементами правой части второго и третьего периодов водород образует соединения, состоящие из небольших молекул; в этих молекулах число атомов водорода определяется числом ковалентных связей, которые может образовывать атом данного элемента. Молекулы таких соединений удерживаются в кристаллах только слабыми силами межмолекулярного взаимодействия; поэтому температуры плавления и кипения описываемых соединений очень низки (см. рис. 7-6).

Ионные гидриды реагируют с водой, образуя основные растворы

$$Na^+H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^- + Na^+$$

В отличие от этого соединения галогенов с водородом дают растворы с кислотными свойствами

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

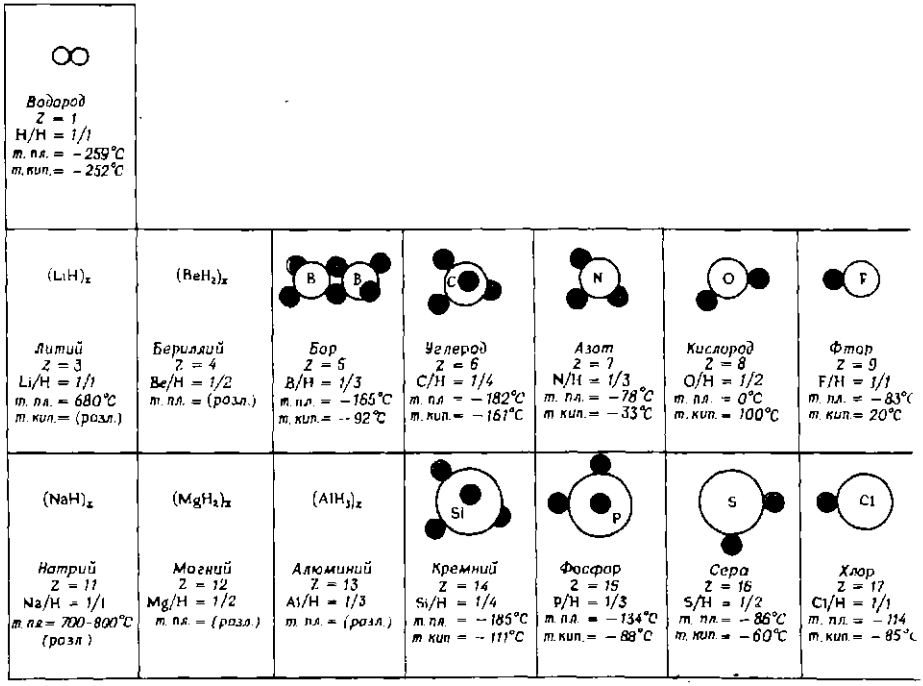


Рис. 7-6. Соединения элементов первых трех периодов с водородом. Количественное отношение соединяющихся атомов водорода и элемента последовательно возрастает от 1 до 4 (в CH_4 и SiH_4), а затем снова убывает до 1. Гидриды Li, Be, Na, Mg и Al при комнатной температуре (25°C) представляют собой кристаллы с бесконечно протяженной трехмерной структурой. Простые молекулы LiH, BeH_2, NaH и MgH_2 существуют только в газовой фазе при низких давлениях и высоких температурах. AlH_3 – не изолированная молекула; это соединение известно только в полимерной форме $(AlH_3)_x$. Остальные соединения водорода при нормальных условиях представляют собой жидкости или газы. Эти соединения состоят из изолированных молекул, состав и строение которых схематически изображены на рисунке. Необычная структура молекулы B_2H_6 подробно обсуждается в гл. 21.
Z – порядковый номер элемента; т. пл. – температура плавления; т. кип. – температура кипения; разл. – термическое разложение.

Пример 1

Каковы формулы гидридов цезия (Cs) и селена (Se)? Какой из этих гидридов имеет более высокую температуру плавления? Составьте полное уравнение реакции гидрида цезия с водой.

Решение.

Цезий принадлежит к группе IA. Следовательно, он должен образовывать гидрид с формулой CsH. Селен принадлежит к группе VIA, и его гидрид имеет фор-

мулу H_2Sc. Гидрид цезия представляет собой ионное соединение, температура плавления которого должна быть намного выше, чем у H_2Sc, молекулярного вещества с низкой температурой плавления (и температурой кипения). Реакция CsH с H_2O приводит к образованию H_2, Cs^+ и OH^- и описывается уравнением

$$CsH(тв.) + H_2O(ж.) \rightarrow H(г.) + Cs^+ + OH^-$$

Бинарные оксиды

Типические элементы образуют оксиды, формулы которых можно предсказать на основании положения элементов в периодической таблице; например, элементы третьего периода образуют следующие оксиды: Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3 и Cl_2O_7. Оксиды элементов, находящихся в левой части таблицы, являются сильными основаниями. Для них характерно наличие большого отрицательного заряда на атомах кислорода, и по типу связи они принадлежат к ионным соединениям. Температуры плавления этих ионных оксидов, как правило, достигают 2000°C, но многие из них разлагаются уже при более низких температурах. Они реагируют с водой с образованием основных растворов

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^-$$

В отличие от этого оксиды элементов, находящихся в крайней правой части таблицы, представляют собой сильные кислоты:

$$Cl_2O_7 + 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2ClO_4^- \quad \text{(хлорная кислота)}$$

$$SO_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad \text{(серная кислота)}$$

Оксид Cl_2O_7 очень неустойчив и взрывоопасен, а SO_3 энергично реагирует с водой, образуя кислые растворы. Мы записали здесь кислоты в полностью ионизованной, или диссоциированной, форме, хотя это так же неправильно, как их запись в недиссоциированных формах, $HClO_4$ и H_2SO_4. Как было показано в гл. 5, серная кислота лишь частично диссоциирует в воде.

Между элементами, образующими кислотные и основные оксиды, в периодической таблице по диагонали располагаются элементы, образующие так называемые *амфотерные оксиды*: BeO, Al_2O_3 и Ga_2O_3; от GeO_2 и до PbO_2, а также Sb_2O_5 и Bi_2O_5. (Амфотерные оксиды обладают в одних условиях кислотными, а в других условиях основными свойствами.) Они растворимы в воде, но могут также растворяться в кислотах и основаниях

$$BeO + 2H_3O^+ \rightarrow Be^{2+} + 3H_2O$$

$$BeO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Be(OH)_4^{2-}$$

В первом из этих уравнений мы применили обычное, хотя и не совсем верное обозначение для гидратированного протона, H_3O^+. Впрочем, катион Be^{2+} тоже сильно гидратирован, особенно из-за того, что он имеет очень малые размеры. Правильнее было бы записывать его как $Be(H_2O)_n^{2+}$

или по крайней мере как Be^{2+}(водн.). Но если мы постоянно помним о гидратации катионов, допустимо записывать их в очень сокращенной форме.

Амфотерные и основные оксиды представляют собой кристаллические вещества с очень высокими температурами плавления. Например, Al_2O_3 используется в качестве абразива, известного под названием *корунд*, или *наждак*, а SiO_2–это *кварц*. Только оксиды углерода, азота, серы и галогенов в нормальных условиях находятся в жидком или газообразном состоянии. Различие между C и Si в диоксиде углерода и кварце аналогично различию между C и N в алмазе и газообразном азоте. Разница в свойствах C и Si обусловлена тем, что C способен образовывать двойные связи с O и поэтому они образуют друг с другом молекулярное соединение с ограниченным числом атомов. Между тем Si должен образовывать простые связи с четырьмя различными атомами O; в результате возникает протяженная трехмерная структура, в которой тетраэдрически расположенные атомы Si связаны мостиковыми атомами O.

Для всех обсуждавшихся до сих пор оксидов можно предсказать химическую формулу, исходя из номера группы элемента, образующего оксид. Но существуют еще и другие оксиды, формулы которых нельзя предсказать по номеру группы элемента. Например, углерод образует оксиды CO и CO_2. К числу оксидов азота относится не только N_2O_5, но также NO_2, N_2O_3 и NO. Сера дает помимо SO_3 еще SO_2, S_2O_3, S_2O и S_2O_7. Но в таких соединениях элемент, образующий оксиды, не полностью использует свои валентные возможности. Поэтому общая закономерность образования оксидов типическими элементами лучше всего иллюстрируется рассмотренными выше соединениями, в которых элементы проявляют свою высшую валентность.

Пример 2

Составьте полное уравнение реакции оксида кальция с водой.

Решение

Кальций, Ca, находится в группе IIA. Следовательно, он должен образовывать оксид CaO. Реакция этого оксида с водой описывается уравнением

$$CaO(тв.) + H_2O(ж.) \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Это уравнение показывает, что CaO - сильное основание, так как его реакция с водой приводит к образованию ионов OH^-.

7.6. ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Физические и химические свойства элементов находятся в периодической зависимости не от атомной массы, а от порядкового номера элемента. Согласно предположению Мозли, которое затем подтвердилось, порядковый номер элемента равен суммарному положительному заряду атомно-

го ядра, который в свою очередь равен суммарному числу электронов, окружающих ядро в нейтральном атоме.

Наиболее устойчивые элементы – благородные газы – располагаются в последовательном ряду элементов с возрастающими порядковыми номерами с интервалами 2, 8, 8, 18, 18 и 32. Зная эти интервалы и наиболее важные сходства в свойствах элементов, можно построить **периодическую таблицу**, в которой сходные элементы располагаются друг под другом в вертикальных колонках – **группах**, а химические свойства элемеитов закономерно изменяются вдоль горизонтальных рядов – **периодов**. Полную, длиннопериодную форму периодической таблицы можно представить в компактиой, свернутой форме, наглядно иллюстрирующей возможность разбиения всех элементов на три категории: **типические (непереходные) элементы**, для которых характерно значительное изменение свойств внутри периодов; **переходные металлы**, более сходные между собой по свойствам, и **внутренние переходные металлы** с чрезвычайно близкими свойствами.

На примере гидридов и оксидов тицических элементов хорошо иллюстрируется корреляция между валентностью и номером группы элемента. Элементы, расположенные в левом нижнем углу периодической системы, представляют собой металлы. Они образуют ионные гидриды и оксиды, водные растворы которых обладают основными свойствами. Элементы, расположенные в верхнем правом углу периодической системы, являются неметаллами. Их соединения с водородом и оксиды представляют собой небольшие молекулы с ковалентными связями; при нормальных условиях они существуют в форме жидкостей или газов и проявляют кислотные свойства. В промежуточной части периодической таблицы между ее верхним правым и нижним левым углами находятся элементы, которые обнаруживают постепенно измеияющиеся свойства. По мере перехода от неметаллических элементов к семиметаллическим и далее к металлам их соединения с водородом становятся вместо кислотных инертными или нейтральными и далее основными (хотя эта общая закономерность осложняется многими отклонениями), а оксиды переходят более закономерным образом от кислотных к амфотерным и далее к основным.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем преимущество предложенной Менделеевым классификации элементов по сравнению с классификацией Ньюлендса?
2. Почему предложенная Менделеевым периодическая классификация элементов привела к пересмотру их валентностей?
3. Каким образом Менделееву удалось предсказать свойства экасилиция?
4. Почему предложенная Менделеевым формулировка периодического закона оказалась неточной?
5. На каком основании Мозли сделал вывод о существовании неизвестных в его время элементов?

6. Каковы характерные свойства следующих семейств элементов: галогенов, щелочных металлов, благородных газов, щелочноземельных элементов?
7. Что называется группой периодической системы элементов? Что называется периодом? Сколько элементов содержится в каждом из первых шести периодов?
8. Чем отличаются элементы, принадлежащие к трем важнейшим категориям,– типические элементы, переходные металлы и внутренние переходные металлы?
9. Что говорят буквы А или Б после номера группы о категории, к которой принадлежат элементы данной группы?
10. Как изменяется металлический характер элементов в группах III, IVA или VA? Как изменяется металлический характер элементов в рамках одного периода?
11. Как изменяется валентность типических элементов в их соединениях с водородом и в оксидах в зависимости от номера группы, к которой принадлежит элемент?
12. Чем отличаются по характеру связи следующие соединения водорода: NaH, MgH_2 и NH_3?
13. Чем объяснить различие в температурах плавления или в температурах кипения CO_2 и SiO_2? Имеется ли сходство между этим различием и различием в температурах плавления углерода и азота?
14. Как изменяются химические свойства оксидов различных элементов, принадлежащих к одному периоду, при переходе слева направо вдоль периода?
15. Какие элементы занимают неправильное место в предложенной Ньюлендсом таблице, которая помещена в послесловии? На чем основаны ваши соображения о их неправильном расположении? (Глюциниум, G, - старое название бериллия, Be.)

ЗАДАЧИ

Элементы

1. В настоящее время предпринимаются попытки синтезировать или обнаружить в природе новые элементы с очень большими порядковыми номерами (см., например, приведенную в списке литературы к данной главе статью лауреата Нобелевской премии Г. Сиборга). Какой из существующих элементов должен быть более всего сходен по свойствам с элементом 111? С элементом 112? С элементом 118?
2. Предскажите эмпирические формулы хлоридов элементов с порядковыми номерами 111, 112 и 118.
3. К каким группам принадлежат следующие элементы: а) N, б) Al, в) Cl и г) Rb?
4. К каким группам принадлежат следующие элементы: а) Ga, б) Sb, в) Ba, г) P?

Периодические изменения свойств

5. Увеличиваются или, наоборот, уменьшаются неметаллические свойства элементов в ряду Si, Ge, Sn и Pb?
6. Допустим, что вы изучаете химию во времена, предшествовавшие открытию стронция ($Z = 38$). Исходя из положения стронция в периодической таблице, предскажите для этого элемента: а) химическую формулу его наиболее распространенного оксида; б) химическую формулу его наиболее распространенного хлорида; в) химическую формулу его наиболее распространенного гидрида; г) растворимость его гидрида в воде, а также кислотность или основность полученного раствора; д) вид иона, образуемого стронцием в водном растворе.

Соединения элементов с водородом

7. Составьте полное уравнение реакции иодистого водорода с водой.
8. Составьте полное уравнение реакции гидрида кальция CaH_2 с водой.
9. Какие формулы следует приписать соединениям водорода со следующими элементами: Ca, Te, Ge и W? Какое из этих соединений обладает ионными свойствами? В каком из них водород существует в форме катиона? В каком из них водород существует в форме аниона? Какое из соединений этих элементов с водородом дает наиболее основный водный раствор?

ПОСЛЕСЛОВИЕ К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

История Джона Ньюлендса – это печальная иллюстрация того факта, что в науке недостаточно одной лишь хорошей идеи. Чтобы новая идея получила признание, она должна быть подкреплена достаточными доказательствами. История Ньюлендса является также примером опасности использования плохой номенклатуры.

Ньюлендс, сын шотландского священника, окончил университет в Глазго. От своей матери, итальянки по происхождению, он унаследовал любовь к музыке и пылкий нрав, приведший его в 1860 г. в ряды борцов за независимость Италии под руководством Гарибальди. По возвращении в Англию Ньюлендс завершил химическое образование и стал работать химиком-аналитиком в промышленности. Его репутация химика была основана на работе в качестве эксперта в сахарной промышленности, однако любимым делом Ньюлендса всю жизнь оставалась химическая периодичность.

Вершиной занятий Ньюлендса периодичностью было представление 1 марта 1866 г. Лондонскому химическому обществу «закона октав». Ньюлендс ожидал шумного успеха, но был встречен равнодушно и оскорблен плоским юмором. Журнал химического общества (Journal of the Chemical Society) отверг статью, являющуюся основой его доклада. Отчет о заседании общества приводится в Chemical News, **13**, 113 (1866):

«М-р Джон Ньюлендс зачитал статью, озаглавленную «Закон октав и причины численных соотношений между атомными весами». Автор заявил об открытии им закона, согласно которому элементы, аналогичные по своим свойствам, связаны особыми соотношениями, подобными существующим в музыке между произвольной нотой и ее октавой. Исходя из атомных весов элемеитов в шкале Канниццаро, автор располагает известные элементы в определенной последовательности, начиная с элемента с минимальным атомным весом (водород) и кончая торием (атомный вес 231,5); однако он помещает никель и кобальт, платину и иридий, церий и лантан и т. д. как абсолютно сходные элементы в одной и той же строке. Расположенные таким образом пятьдесят шесть элементов охватывают восемь октав, и автор отмечает, что в результате хлор, бром, иод и фтор оказываются иа одной строке, т. е. заиимают аналогичные места в его таблице. Азот и фосфор, кислород и сера и т. д. также рассматриваются как элементы, образующие подлинные октавы. Предположения автора иллюстрируются таблицей, представленной на заседаиии общества и воспроизводимой ниже:

Расположение элементов по октавам

H	1	F	8	Cl	15	Co и Ni	22	Br		29	Pd	36	I		43	Pt	и	Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu		23	Rb		30	Ag	37	Cs		44	Os			51
G[a]	3	Mg	10	Ca	17	Zn		24	Sr		31	Cd	38	Ba и V		45	Hg			52
B	4	Al	11	Cr	18	Y		25	Ce	и La	32	U	39	Ta		46	Tl			53
C	5	Si	12	Ti	19	In		26	Zr		33	Sn	40	W		47	Pb			54
N	6	P	13	Mn	20	As		27	Di[a]	и Mo	34	Sb	41	Nb		48	Bi			55
O	7	S	14	Fe	21	Se		28	RO	и Ru	35	Te	42	Au		49	Th			56

[a] Принятые в то время обозначения. G - глюциний (бериллий), Di - дидимий (см. стр. 271). *Прим. перев.*

Д-р Гладстон сделал замечание по поводу того, что в таблице не оставлено свободных мест для иовых элементов. За последние четыре года были открыты таллий, индий, цезий и рубидий, и теперь открытие очередного элемента заставит отказаться от всей системы Ньюлендса. Оратор придает аналогии, существующей между металлами, помещенными в последнюю вертикальную колонку, не меньшее значеиие, чем аналогии между элементами, стоящими в одной горизонтальной линии.

Профессор Дж. Фостер шутливо спросил у м-ра Ньюлендса, исследовал ли он элементы, расположив их в алфавитном норядке, по заглавным буквам названий? Ибо, как полагает профессор, при любом расположении элементов должно обнаружиться случайиое сходство, ио он отвергает такое расположение, при котором марганец и хром оказываются столь далеко друг от друга, а железо так далеко от никеля и кобальта.

М-р Ньюлендс ответил, что он опробовал несколько других схем, прежде чем пришел к предлагаемой в настоящий момент. Одну из них, основанную на удельном весе элементов, пришлось полностью отвергнуть, а между атомными весами удается установить взаимосвязь только в том случае, если они определены по шкале Канниццаро».

Вот как выглядела эта история. Иногда говорят, что Ньюлендсу задавали вопросы об «аккордах и арпеджио», но на самом деле его спрашивали только об алфавитном порядке. Однако недоверие было совершенно очевидным, а незадачливая музыкальная аналогия сделала идеи Ньюлендса больше похожими на магию, чем на науку. Отсутствие места для новых элементов и помещение по два элемента в некоторые места таблицы были серьезными недостатками. По-видимому, главным достоинством схемы, предложённой Менделеевым, было введение больших периодов после двух первых, содержащих по восемь элементов. Менделеев подкреплял свою таблицу очень большим числом химических доказательств, а также прославившими его предсказаниями новых элементов и их химических свойств. Он несомненно заслужил репутацию создателя периодической системы элементов.

Но тем не менее Ньюлендс продолжал борьбу за признание своего приорнтета. Он публиковал статью за статьей в Chemical News, сначала продолжая совершенствовать свою таблицу, а затем приветствуя появившуюся в 1869 г. таблнцу Менделеева, которую рассматривал как подтверждение собственной таблицы. Спустя семь лет после того, как журнал химического общества (Journal of the Chemical Society) отверг его статью 1866 г., нрезидент Лондонского химического общества д-р Одлинг дал своеобразное разьяснение причин отказа. Он сказал, что статья Ньюлендса не была опубликована потому, что общество «поставило себе за правило не публиковать статьи чисто теоретического характера, поскольку это могло вызвать обильную корреспонденцию в норядке днскуссии».

В 1884 г. Ньюлендс издал в виде книги все свои статьи и докумеитально оформил претензии на приоритет открытия периодической системы на страницах Chemical News в виде заявки Немецкому химическому обществу. По-видимому, руководствуясь угрызениями совести, Королевское общество Великобритаиии присудило ему в 1887 г. медаль имени Дэви, спустя пять лет после того, как оно наградило этой же медалью Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hall J. L., Keyworth D. A.*, Brief Chemistry of the Elements, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1971.
2. *Mellor J. W.*, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Macmillan, New York, 1922. Особенно рекомендуется гл. VI.
3. *Rich R. L.*, Periodic Correlations, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1965.
4. *Sanderson R. T.*, Chemical Periodicity, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1960.
5. *Weeks M. E., Leicester H. M.*, Discovery of the Elements, 7th ed., Chem. Educ. Pub. Co., Easton, Pa., 1968. Книга посвящена нсторин открытня химических элементов.

ГЛАВА

8

Квантовая теория строения атома

В основу всех прежних физических теорий была положена аксиома о непрерывности любых динамических эффектов, которая в полном соответствии с Аристотелем формулировалась в виде хорошо известной догмы Natura non facit saltus – природа не делает скачков. Однако современные исследования пробили значительную брешь даже в столь непоколебимых устоях физической науки. На этот раз новые факты привели данную аксиому в столкновение с термодинамическими законами, и, если верить всем имеющимся признакам, ее дни сочтены. Создается впечатление, что природа действительно делает скачки, и очень необычного свойства.

Макс Планк (1914)

Важнейшие понятия

8-1. Резерфорд и ядерная модель атома. Ядро, протоны, нейтроны и электроны.

8-2. Квантование энергии. Электромагнитные волны и скорость света, длина волны, частота и волновое число. Электромагнитный спектр. Излучение абсолютно черного тела. Кванты и постоянная Планка. Фотоэлектрический эффект и фотоны. Спектры поглощения и испускания. Серии Лаймана, Бальмера и Пашена; уравнение Ридберга.

8-3. Теория Бора о строении атома водорода. Угловой момент. Боровский радиус и атомные единицы. Квантовое число. Электронные энергетические уровни основного и возбужденных состояний. Энергия ионизации. Зоммерфельдовские орбиты.

8-4. Корпускулярные свойства света и волновые свойства материи. Стоя-

чие волны и узлы. Граничные условия. Волны де Бройля. Дифракция электронов. Корпускулярно-волновой дуализм.
8-5. Принцип неопределенности.
8-6. Волновые уравнения. Уравнение Шрёдингера и волновая функция. Вероятность и плотность вероятности.
8-7. Волновые функции атома водорода. Главное квантовое число n, азимутальное (орбитальное) квантовое число l, магнитное квантовое число m. Орбитали; s-, p- и d-орбитали; спиновое квантовое число s.
8-8. Многоэлектронные атомы.

В конце XIX в. положение дел в физике казалось вполне удовлетворительным. Один из служащих Патентного бюро США даже подал ставшее впоследствии знаменитым прошение об увольнении, выразив желание покинуть отмирающее агентство, которому, по его мнению, было суждено все меньше и меньше работы в будущем, поскольку большинство изобретений уже выполнено. В 1894 г. при вступлении в должность заведующего физической лабораторией в Чикаго известный физик Майкельсон высказал мнение, что все наиболее важные физические законы уже установлены и что «наши будущие открытия предстоит высматривать в шестом десятичном знаке». Термодинамика, статистическая механика и теория электромагнитного поля достигли блестящих успехов в объяснении свойств материи. Была доказана электрическая природа самих атомов, и, стало быть, они несомненно должны были подчиняться законам электромагнитного поля, установленным Максвеллом.

Но вот произошло открытие рентгеновских лучей и радиоактивности. В 1895 г. Вильгельм Рентген (1845–1923) проводил опыты с сильно вакуумированными круксовыми трубками (см. рис. 1-11), что позволяло катодным лучам соударяться с анодом без препятствий, создаваемых молекулами газа. Рентген обнаружил, что при этих условиях анод испускает новое излучение, обладающее большой проникающей способностью. Это излучение, названное им х-лучами (впоследствии его стали также называть рентгеновскими лучами), легко проходит через бумагу, дерево и мышечные ткани, но поглощается более тяжелыми веществами, например костными тканями и металлами. Рентген обнаружил, что х-лучи не отклоняются в электрическом и магнитном полях и, следовательно, не являются пучками заряженных частиц. Другие ученые предположили, что эти лучи могут представлять собой электромагнитное излучение, подобное свету, но с меньшей длиной волны. Немецкий физик Макс фон Лауэ доказал эту гипотезу спустя 18 лет, когда ему удалось наблюдать дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах.

В 1896 г. Анри Беккерель (1852–1908) случайно обнаружил, что урановые соли испускают излучение, проникающее через обертку из черной бумаги, в которой находились фотографические пластинки, и вызывающее

почернение фотографической эмульсии. Он назвал обнаруженное явление **радиоактивностью**. В последующие два года Пьер и Мария Кюри выделили из урановой руды два совершенно новых радиоактивных элемента и назвали их *полонием* и *радием*. Открытие радиоактивности произвело на физиков того времени еще большее впечатление, чем открытие рентгеновских лучей. Постепенно обнаруживалось, что радиоактивное излучение обусловлено разрушением атомов и что, стало быть, атомы не являются неделимыми частицами вещества, а могут распадаться и разлагаться на другие атомы. Прежняя уверенность и надежды на дальнейший прогресс физики были поколеблены.

Чаще всего наблюдалось радиоактивное излучение трех типов, которые получили название альфа(α)-, бета(β)- и гамма(γ)-лучей. Было установлено, что гамма-лучи представляют собой электромагнитное излучение с еще большей частотой (и более короткой длиной волны), чем рентгеновские лучи. Бета-лучи, подобно катодным лучам, оказались пучками электронов. Эксперименты по отклонению в электрическом и магнитном полях свидетельствовали, что альфа-лучи представляют собой пучки частиц с массой 4 ат. ед. и зарядом + 2; альфа-частицы, из которых состояли эти лучи, представляли собой не что иное, как ядра гелия, $^4_2$He.

Следующей уверенностью, с которой пришлось расстаться, оказалась вполне удовлетворительная модель строения атома, предложенная Дж. Дж. Томсоном.

8-1. РЕЗЕРФОРД И ЯДЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

В томсоновской модели атома вся его масса и весь положительный заряд были однородно распределены по всему атому, а электроны помещались в атоме, как изюминки в булочке. Взаимное отталкивание электронов обеспечивало их равномерное распределение в атоме. Таким образом достигался тесный контакт между положительными и отрицательными зарядами, что казалось вполне разумным. Ионизацию можно было представить себе как «выковыривание изюминок-электронов из булочки», в результате чего оставался массивный, твердый атом с положительным зарядом.

В 1910 г. Эрнст Резерфорд (1871–1937) опроверг модель Томсона. Это произошло более или менее случайно, в ходе измерений рассеяния пучка альфа-частиц при их прохождении сквозь чрезвычайно тонкие листки золота и других тяжелых металлов. (Схема эксперимента Резерфорда показана на рис. 8-1.) Резерфорд ожидал обнаружить сравнительно небольшое отклонение альфа-частиц, какое должно быть обусловлено равномерным распределением заряда и массы атомов по большому объему (рис. 8-2.*а*). Но наблюдаемая картина оказалась совершенно иной и полностью непредвиденной. Вот как описывает это сам Резерфорд:

«В молодости я наблюдал рассеяние альфа-частиц, и д-р Гейгер в моей лаборатории изучал его детально. Он обнаружил, что их рассеяние в тонких листках тяжелого металла обычно мало, порядка одного градуса.

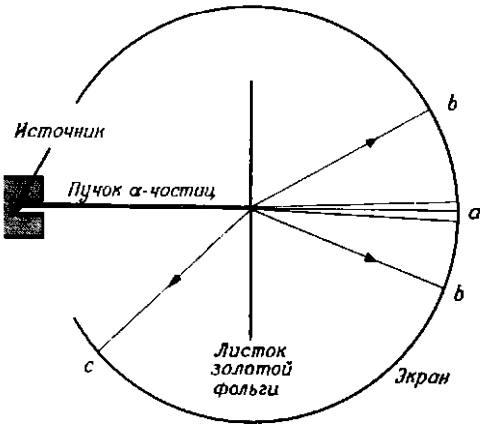


Рис. 8-1. Схема экспериментальной установки Резерфорда для исследования рассеяния α-частиц очень тонкой металлической фольгой. Источником α-частиц служил радиоактивный полоний, помещенный в свинцовый блок, который защищал все окружающее от радиации и пропускал только узкий пучок α-частиц. Золотая фольга имела толщину около $6 \cdot 10^{-5}$ см. Бóльшая часть α-частиц проходила сквозь золотой листок без отклонения или с очень небольшими отклонениями (*а*). Небольшая часть α-частиц отклонялась на значительные углы (*в*), и отдельные частицы даже рикошетировали от фольги (*с*) и обнаруживались по свечению люминесцентного экрана или счетчика, находившегося с той же стороны от фольги, что и источник.

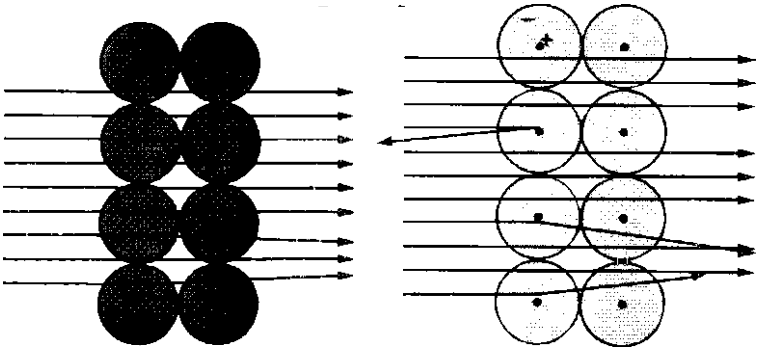


Рис. 8-2. Ожидаемые результаты эксперимента Резерфорда по рассеянию α-частиц, основанные на модели атома, предложенной Томсоном (*а*), и модели атома, к которой пришел Резерфорд (*б*). Согласно модели Томсона, масса атома распределена по всему его объему и отрицательно заряженные электроны однородно разбросаны внутри положительно заряженной части атома; такая модель предполагает, что пучок положительно заряженных α-частиц должен претерпевать небольшое отклонение при прохождении через фольгу. Согласно модели Резерфорда, весь положительный заряд и практически вся масса атома сконцентрированы в его крошечном ядре. Бóльшая часть α-частиц проходит сквозь фольгу, не претерпевая отклонений. Но, проходя вблизи ядра, α-частица резко сворачивает со своего пути, а лобовое столкновение с ядром заставляет α-частицу повернуть в противоположном направлении.

Однажды Гейгер подошел ко мне и сказал: «Не считаете ли Вы, что юный Марсден, которого я обучаю методам наблюдения радиоактивности, мог бы начать небольшое исследование?» Я был с ним согласен и ответил: «Почему бы не поручить ему проверить, не рассеиваются ли отдельные альфа-частицы на большие углы?» Откровенно говоря, я не верил, что это возможно, так как мы знали, что альфа-частица – очень быстрая и массивная частица, обладающая большой энергией, и если рассеяние обусловлено накапливающимся эффектом ряда небольших рассеяний, шансы рассеяния альфа-частицы в обратном направлении очень малы. И вот я помню, что через два-три дня Гейгер пришел ко мне в большом возбуждении и сказал: «Нам удалось обнаружить, что некоторые альфа-частицы возвращаются назад...» Это была самая невероятная вещь, которая произошла за всю мою жизнь. Это было почти так же невероятно, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом по куску папиросной бумаги, а снаряд рикошетом вернулся назад и попал в вас».

Резерфорд, Гейгер и Марсден вычислили, что наблюдаемое рикошетирование α-частиц можно объяснить, если предположить, что практически вся масса и весь положительный заряд атома сконцентрированы в плотном ядре, находящемся в центре атома (рис. 8-2,*б*). Из их расчетов также следовало, что заряд ядра атома золота должен быть равен 100 ± 20 (в действительности он равен 79), а радиус этого ядра не превышает 10^{-12} см (в действительности он ближе к 10^{-13} см).

Из экспериментов с рассеянием альфа-частиц вырисовывалась такая картина строения атома: в центре его находится чрезвычайно плотное, положительно заряженное ядро, которое окружено отрицательными зарядами – электронами. Электроны занимают область атома, радиус которой в 100 000 раз превышает радиус ядра. Большинство альфа-частиц, пронизывающих металлическую фольгу, не отклонялись от первоначального направления, потому что они не сталкивались ни с одним ядром. Однако частицы, проходящие вблизи такой большой концентрации заряда, должны были испытывать отклонения, а немногочисленные частицы, которым пришлось столкнуться с крохотной мишенью, отражались в направлении, противоположном тому, из которого они летели.

Достоверность модели Резерфорда была подтверждена дальнейшими исследованиями. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов (рис. 8-3). Вокруг ядра имеется ровно столько электронов, чтобы они компенсировали заряд ядра. Но классическая физика не в состоянии объяснить подобную модель атома. В самом деле, что удерживает положительные и отрицательные заряды на расстоянии друг от друга? Если электроны неподвижны, электростатическое притяжение к ядру должно сближать их до получения миниатюрного варианта томсоновой модели атома. И наоборот, если электроны движутся по каким-то орбитам вокруг ядра, дело отнюдь не упрощается. Электрон, движущийся по кругу вокруг положительного ядра, представляет собой осциллирующий диполь, если рассматривать атом в плоскости такой орбиты; при этом отрицательный заряд колеблется в одну и другую сторону относительно положительного заря-

Частица	*Нейтрон*	*Протон*	*Электрон*
Заряд	*Без заряда*	*Единичный положительный заряд* ($1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ *Кл*)	*Единичный отрицательный заряд* ($1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ *Кл*)
Масса	$1{,}67 \cdot 10^{-27}$ *кг*	$1{,}67 \cdot 10^{-27}$ *кг*	$9{,}11 \cdot 10^{-31}$ *кг*

Одинаковые по величине, но противоположные по знаку заряды

Приблизительно одинаковые массы

Рис. 8-3. Сопоставление свойств нейтрона, протона и электрона. Масса протона в 1836 раз больше, чем у электрона. Однако электростатическая сила притяжения между двумя частицами не зависит от их масс, а зависит только от их зарядов и от расстояния между ними.

да. По всем законам классической теории электромагнитного поля, такой осциллятор должен испускать энергию в виде электромагнитных волн. Но если бы это происходило, атом должен был все время терять энергию, и электрон по спирали приближался бы к ядру. Предложенная Резерфордом модель строения атома совершенно не согласовывалась с законами классической физики. В чем же была причина?

8-2. КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Одновременно с необъяснимо устойчивой резерфордовой моделью атома в физике появились и другие непонятные факты. На грани двух веков ученые пришли к выводу, что радиоволны, инфракрасные лучи, видимый свет и ультрафиолетовое излучение (а затем рентгеновские и гамма-лучи) представляют собой **электромагнитные волны** с различной длиной волны. Все эти волны распространяются с одинаковой скоростью $c = 2{,}9979 \cdot 10^{10}$ см $\cdot$ с$^{-1} \approx 300\,000$ км $\cdot$ с$^{-1}$. (Такая скорость кажется беспредельно большой лишь до тех пор, пока мы не вспомним, что именно из-за ее ограниченности радиосигнал, посланный с Земли на Луну, приходит ту-

да с опозданием в 1,3 с.) Всякий процесс распространения волн может быть охарактеризован длиной волны (обозначаемой греческой буквой «ламбда», λ), амплитудой и частотой (обозначается греческой буквой «ню», ν), равной числу колебаний движущейся волны, которые проходят через какую-либо фиксированную точку за единицу времени (рис. 8-4). Скорость распространения волн c, постоянная для всех видов электромагнитного излучения, равна произведению частоты [число колебаний в секунду, измеряется в герцах (Гц)] на длину волны

$$c = \nu\lambda \qquad (8\text{-}1)$$

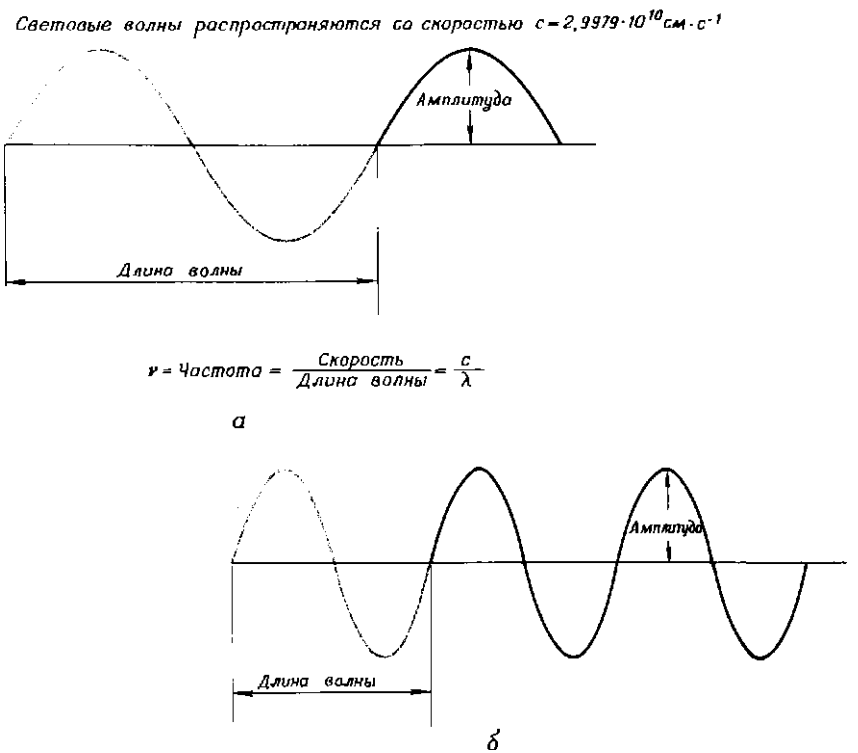


Рис. 8-4. Электромагнитные волны.
а – профиль бегущей волны в фиксированный момент времени; показаны амплитуда, длина волны (λ) и частота (ν). Волновое число ν, измеряемое числом волн на сантиметр (см$^{-1}$), представляет собой величину, обратную длине волны;
б – волна более короткой длины и, следовательно, большей частоты (произведение λν является постоянной характеристикой всех электромагнитных волн, равной скорости их распространения c).

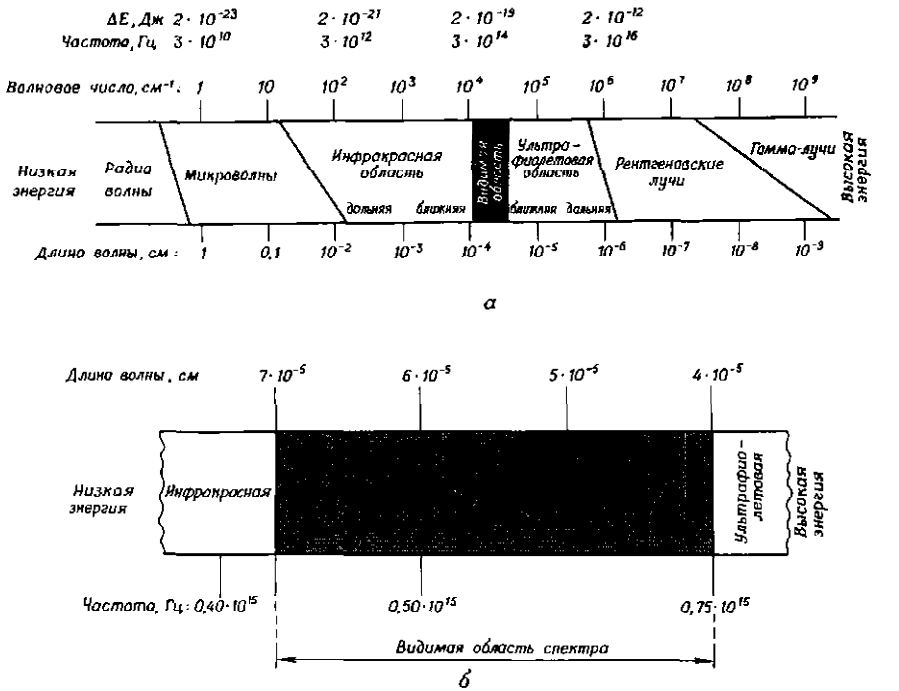


Рис. 8-5. Спектр электромагнитного излучения. Видимая область представляет собой всего лишь небольшую часть полного спектра.
а – полный спектр; *б* – видимая область.

Величина, обратная длине волны, называется **волновым числом** $\bar{\nu}$:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Волновое число измеряется в обратных сантиметрах ($см^{-1}$).

На рис. 8-5,*а* схематически изображен полный спектр электромагнитных волн. Для удобства представления спектра использована не линейная, а логарифмическая шкала, в которой для измерения длин волн или волновых чисел через равные отрезки отложены последовательные степени десятков сантиметров (см) либо обратных сантиметров ($см^{-1}$). В такой логарифмической шкале часть электромагнитного излучения, к которой чувствителен человеческий глаз, ограничена небольшим участком в средней части спектра. На рис. 8-5,*б* дано развернутое изображение видимой части спектра.

Пример 1

Свет с длиной волны 5000 Å ($5 \cdot 10^{-5}$ см) соответствует зеленой части видимого спектра. Вычислите волновое число $\bar{\nu}$, отвечающее этой длине волны.

Решение

Волновое число по определению представляет собой величину, обратную длине волны:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Следовательно,

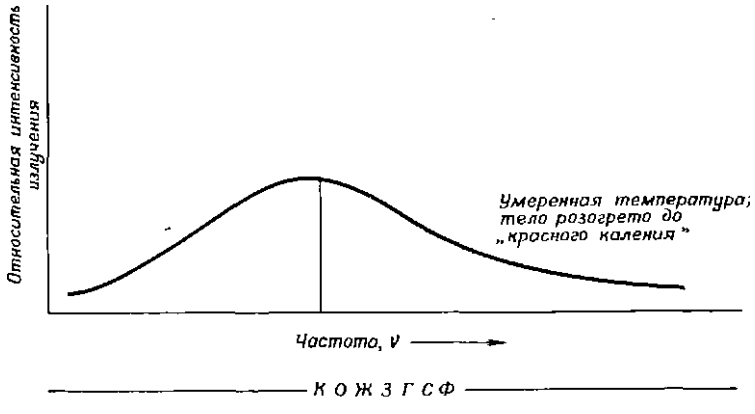
$$\bar{\nu} = 1/(5 \cdot 10^{-5}\ \text{см}) = 0{,}2 \cdot 10^{5}\ \text{см}^{-1} = 2 \cdot 10^{4}\ \text{см}^{-1}$$

Ультрафиолетовая катастрофа

Классическая физика преподнесла физикам большой сюрприз, когда они попытались объяснить свечение нагретого докрасна куска железа. Известно, что все твердые тела в сильно нагретом состоянии испускают излучение. Идеальное излучение, испускаемое телом с совершенными поглощающими и излучающими свойствами, называется **излучением абсолютно черного тела**. На рис. 8-6,*а* показан спектр, т. е. график зависимости относительной интенсивности от частоты излучения, нагретого докрасна твердого тела. Поскольку большая часть его излучения приходится на красную и инфракрасную области частот, свечение предмета кажется красным. При повышении температуры максимум интенсивности смещается в сторону больших частот, и тогда светящийся предмет кажется оранжевым, затем желтым и, наконец, белым, если во всей видимой области спектра излучается достаточная энергия.

Классическая физика затруднялась объяснить этот факт, так как, согласно ее законам, интенсивность излучения должна непрерывно возрастать по мере увеличения частоты, а не снижаться после прохождения максимума. Она предсказывала, что в спектре излучения должно быть гораздо больше синей и ультрафиолетовой компонент, чем наблюдается в действительности, и что, следовательно, все нагретые предметы должны казаться человеческому глазу синими. Такое полное противоречие теории экспериментально наблюдаемым фактам получило у физиков того времени название **ультрафиолетовой катастрофы**.

В 1900 г. Макс Планк дал объяснение этому парадоксу. Для этого ему пришлось посягнуть на священные устои науки, утверждавшие, что все изменения в природе совершаются непрерывным образом (природа не делает скачков). Согласно классической физике, свет определенной частоты испускается по той причине, что заряженные частицы – атомы или группы атомов – в твердом теле колеблются (осциллируют) с данной частотой. Это позволяет провести теоретическое вычисление спектральной кривой интенсивности, если известно относительное число осцилляторов, колеблющихся с каждой частотой. Предполагалось, что возможны любые частоты колебаний и что энергия, связанная с каждой частотой, зависит только от числа осцилляторов, колеблющихся с этой частотой. Не было никаких причин ожидать недостатка высокочастотных осцилляторов в синей и ультрафиолетовой областях спектра.



а

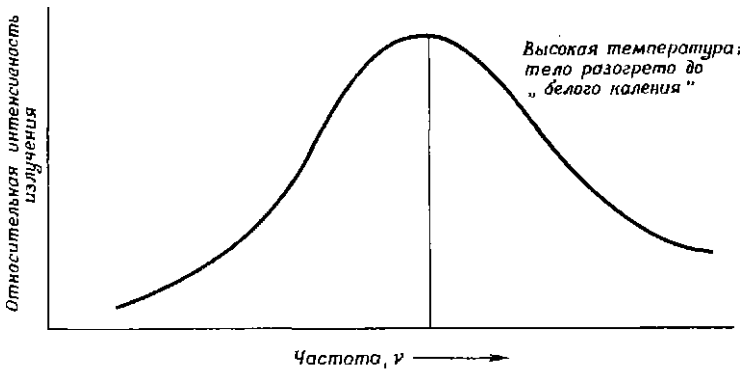


Рис. 8-6. Излучение раскаленного тела с идеальными излучательными свойствами (так называемого *абсолютно черного тела*). При не слишком высокой температуре (*а*) бо́льшая часть излучения приходится на красную часть спектра, в этом случае говорят, что тело раскалено «докрасна». При повышении температуры (*б*) цвет раскаленного тела становится оранжевым; затем по мере того, как максимум кривой излучения смещается в сторону все больших частот, цвет тела переходит в желтый, и, наконец, когда излучение значительно возрастает во всей видимой части спектра, тело кажется раскаленным «добела». При еще более высоких температурах излучение в красной части спектра ослабевает и тело приобретает синеватый оттенок.

Области видимого спектра: К – красная; О – оранжевая; Ж – желтая; З – зеленая; Г – голубая; С – синяя; Ф – фиолетовая.

Новаторское предположение Планка заключалось в том, что энергия электромагнитного излучения выделяется порциями, или **квантами**. Энергия одного кванта излучения пропорциональна частоте излучения

$$E = h\nu \tag{8-2}$$

Коэффициент пропорциональности h в этом соотношении получил название **постоянной Планка** и имеет значение $6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. По теории Планка, группа атомов не может испускать небольшую энергию на высоких частотах; излучение с высокими частотами может испускаться только осцилляторами с большой энергией, как это следует из соотношения $E = h\nu$. Отсюда следовало, что вероятность существования осцилляторов с высокими частотами невелика, потому что вероятность существования групп атомов с соответствующими большими колебательными энергиями должна быть мала. Таким образом, спектральная кривая интенсивности при высоких частотах должна была не повышаться, а, наоборот, спадать, как это и показано на рис. 8-6.

Возникал вопрос, верна ли теория Планка или же она создана только для объяснения одного-единственного явления? Наука наводнена теориями, объясняющими только то явление, ради которого они созданы, и неспособными правильно объяснить другие явления. Возможно, представление об испускании электромагнитной энергии определенными порциями, пропорциональными частоте излучения, было еще одним таким же способом объяснить изолированное явление?

Фотоэлектрический эффект

В 1905 г. Альберт Эйнштейн (1879–1955) привел еще один пример квантования энергии, когда он сумел успешно объяснить **фотоэлектрический эффект**. Так называется явление выбивания электронов из поверхности металлов под действием света. (Фотоэлектрический эффект используется в фотоэлементах, которыми оборудованы хорошо известные всем автоматы-пропускники в метро, срабатывающие в результате изменения фототока.) Важной особенностью фотоэлектрического эффекта является то, что для каждого металла существует минимальная частота света, ниже которой не происходит испускания электронов независимо от того, насколько велика интенсивность пучка света. Классическая физика была не в состоянии объяснить, почему самые интенсивные пучки красного света не могут выбивать электроны из некоторых металлов, хотя это достигается очень слабыми пучками синего света.

Эйнштейн показал, что гипотеза Планка о квантах прекрасно объясняет это явление. Энергия кванта света, падающего на поверхность металла, должна быть больше у синего света, чем у красного. В качестве аналогии представим себе, что низкочастотный красный свет – это пучок шариков для нинг-понга, а высокочастотный синий свет – это пучок стальных шариков, летящих с такой же скоростью. Действие на металл

каждого кванта энергии красного света слишком мало, чтобы выбить электрон из металла; в нашей аналогии поток шариков для пинг-понга не может сделать того, что удается одному быстро летящему стальному шарику. Кванты света получили название **фотонов**. Успешное объяснение законов излучения абсолютно черного тела и фотоэлектрического эффекта заставило физиков признать, что свет обладает не только волновыми, но и корпускулярными свойствами («корпускула» означает «частица»).

Пример 2

Рассмотрим снова, как и в примере 1, зеленый свет. Соотношение $E = h\nu$ позволяет вычислить энергию фотона зеленого света. Определите эту энергию в килоджоулях. Сколько килоджоулей приходится на моль фотонов зеленого света?

Решение

Допустим, что длина волны задана с точностью до двух значащих цифр и составляет $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ см. Частота зеленого света может быть найдена из соотношения

$$c = \lambda\nu = 3{,}0 \cdot 10^{10}\ \text{см} \cdot \text{с}^{-1} = (5{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{см})\,\nu$$

откуда

$$\nu = \frac{3{,}0 \cdot 10^{10}\ \text{см} \cdot \text{с}^{-1}}{5{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{см}} = 0{,}60 \cdot 10^{15}\ \text{с}^{-1} \qquad (\text{т.е. } 0{,}60 \cdot 10^{15}\ \text{Гц})$$

Энергия фотона зеленого света

$$E = h\nu = (6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с})(0{,}60 \cdot 10^{15}\ \text{с}^{-1}) = 4{,}0 \cdot 10^{-19}\ \text{Дж} = 4{,}0 \cdot 10^{-22}\ \text{кДж}$$

Такой энергией обладает 1 фотон зеленого света. Чтобы получить энергию 1 моля фотонов зеленого света, следует умножить найденную величину на число Авогадро:

$$E = (4{,}0 \cdot 10^{-22}\ \text{кДж} \cdot \text{фотон}^{-1})(6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{фотон} \cdot \text{моль}^{-1}) = 2{,}4 \cdot 10^{2}\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Спектр атомарного водорода

Самый поразительный для химиков пример квантования энергии света связан с попыткой объяснения атомных спектров. Исаак Ньютон (1642–1727) был одним из первых ученых, продемонстрировавших при помощи призмы разложение белого света в многоцветный спектр – от красного до фиолетового цветов. Мы уже знаем, что электромагнитный спектр продолжается в обе стороны от небольшой области, к которой чувствителен человеческий глаз; со стороны низких частот к этой области примыкает инфракрасная часть спектра, а со стороны высоких частот – ультрафиолетовая часть спектра.

Все атомы и молекулы поглощают свет с определенными, характеристическими частотами. Распределение частот поглощения называется **спектром поглощения** и служит опознавательным признаком атомов или молекул каждого сорта. На рис. 8-7 показан вид спектра поглощения атомов водорода. Поглощению с минимальной энергией в этом спектре соответ-

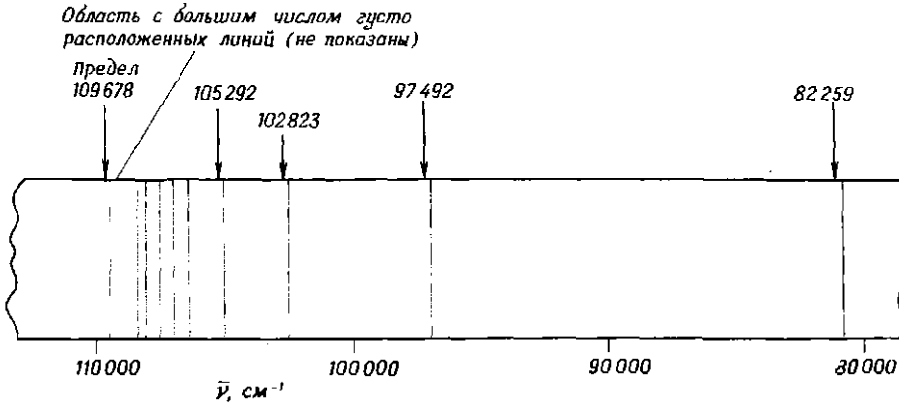


Рис. 8-7. Спектр поглощения атомарного водорода в ультрафиолетовой области электромагнитных волн. Шкала градуирована в волновых числах. Линии спектра соответствуют ультрафиолетовому излучению, поглощаемому атомами водорода при прохождении сквозь образец газа сплошного спектра, включающего все длины волн.

ствует линия при 82 259 см$^{-1}$. Отметим, что линии спектра поглощения постепенно все более сближаются, пока не достигают при 109 678 см$^{-1}$ предела, за которым начинается сплошное поглощение.

Если вещество нагрето до высокой температуры, его атомы или молекулы испускают свет определенных частот. Например, атомы раскаленного водорода испускают красный цвет. Атом, обладающий избыточной энергией (например, атом раскаленного вещества), испускает свет, спектр которого носит название **спектра испускания**. На рис. 8-8 показана часть спектра испускания атомарного водорода. Отметим, что в спектре испускания вещества присутствуют точно те же линии, что и в его спектре поглощения.

При более внимательном рассмотрении спектра испускания водорода, изображенного на рис. 8-8, можно различить в нем три отдельные группы линий. Эти три группы, или серии, линий получили каждая свое особое название по имени открывших их ученых. Серия, начинающаяся при 82 259 см$^{-1}$ и продолжающаяся до 109 678 см$^{-1}$, располагается в ультрафиолетовой части спектра и носит название **серии Лаймана**. Серия, начинающаяся при 15 233 см$^{-1}$ и продолжающаяся до 27 420 см$^{-1}$, занимает большую часть видимой области и небольшую часть ультрафиолетовой области спектра и называется **серией Бальмера**. Линии, расположенные между 5332 и 12 186 см$^{-1}$ в инфракрасной области спектра, составляют **серию Пашена**. На рис. 8-9 показаны бальмеровские серии спектра атомарного водорода, полученные от некоторых звезд.

В 1885 г. Дж. Дж. Бальмер показал, что волновые числа линий спектра

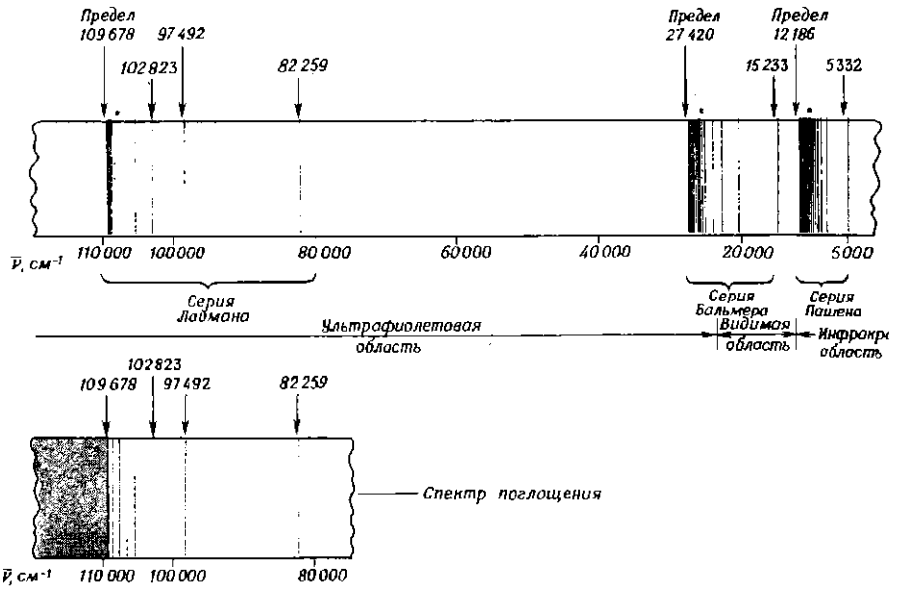


Рис. 8-8. Эмиссионный спектр раскаленного атомарного водорода. Эмиссионные линии группируются в серии, названные по имени их открывателей: серии Лаймана, Бальмера, Пашена; серии Брэккета и Пфунда находятся правее, в инфракрасной части спектра. Линии каждой серии сгущаются в сторону коротких волн, сходясь к пределу серии. Вблизи пределов серий Лаймана, Бальмера и Пашена линии настолько сгущаются, что на рисунке не могут быть показаны в отдельности.

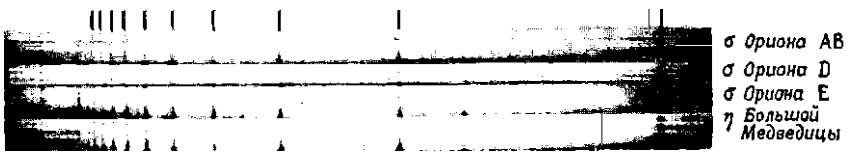


Рис. 8-9. Бальмеровские спектры атомарного водорода, полученные от нескольких звезд. Три верхних спектра получены от группы звезд σ в созвездии Орион, расположенных под самым «пояском» созвездия; η – спектр последней звезды в «ручке ковша» созвездия Большой Медведицы. Обращает на себя внимание универсальность спектра атомарного водорода. Водород остается тем же независимо от того, где он существует. Над спектрами отмечено положение бальмеровских линий. Остальные линии обусловлены главным образом гелием. (Публикуется с разрешения Джона Оке из Калифорнийского технологического института, США.)

атомарного водорода, относящихся к бальмеровской серии, подчиняются эмпирическому соотношению

$$\bar{\nu} = R_H \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{где } n = 3, 4, 5, \ldots \tag{8-3}$$

Впоследствии Иоганнес Ридберг вывел общее соотношение, позволяющее определять положение всех линий спектра атомарного водорода. Это соотношение, получившее название **уравнения Ридберга**, имеет вид

$$\bar{\nu} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{8-4}$$

В уравнении Ридберга n_1 и n_2 – целые числа, причем n_2 обязательно больше n_1; R_H – так называемая **постоянная Ридберга**, точное значение которой, согласно экспериментальным данным, составляет 109 677,581 $см^{-1}$.

Пример 3

Вычислите волновые числа $\bar{\nu}$ для линий, характеризующихся значениями $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$, 3 и 4.

Решение

Для линии с $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$

$$\bar{\nu} = 109\,678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 109\,678 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 82\,259 \text{ см}^{-1}$$

Для линии с $n_1 = 1$ и $n_2 = 3$

$$\bar{\nu} = 109\,678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109\,678 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 97\,492 \text{ см}^{-1}$$

Для линии с $n_1 = 1$ и $n_2 = 4$

$$\bar{\nu} = 109\,678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 109\,678 \left(1 - \frac{1}{16} \right) = 102\,823 \text{ см}^{-1}$$

Нетрудно убедиться, что значения волновых чисел, полученные в примере 3, соответствуют первым трем линиям серии Лаймана в спектре водорода. Это позволяет сделать вывод, что серия Лаймана включает линии, соответствующие значениям $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4, 5, \ldots$. Для проверки этого предположения вычислим волновое число для линии с $n_1 = 1$ и $n_2 = \infty$.

Для линии с $n_1 = 1$ и $n_2 = \infty$

$$\bar{\nu} = 109\,678 (1 - 0) = 109\,678 \text{ см}^{-1}$$

Волновое число 109 678 $см^{-1}$ соответствует самой высокочастотной спектральной линии серии Лаймана.

Волновое число линии с $n_1 = 2$ и $n_2 = 3$

$$\bar{\nu} = 109\,678\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 15\,233 \text{ см}^{-1}$$

Это соответствует первой линии серии Бальмера. Нетрудно убедиться, что серия Бальмера состоит из линий, которые соответствуют значениям $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6, \ldots$. Точно так же можно показать, что линии серии Пашена соответствуют значениям $n_1 = 3$, $n_2 = 4, 5, 6, 7, \ldots$. Тут может возникнуть вопрос о существовании линий с $n_1 = 4$, $n_2 = 5, 6, 7, 8, \ldots$ и $n_1 = 5$, $n_2 = 6, 7, 8, 9, \ldots$. Эти линии действительно существуют в спектре атомарного водорода в том самом месте, которое предсказывает для них уравнение Ридберга. Серия с $n_1 = 4$ была обнаружена Брэккетом, а серия с $n_2 = 5$ обнаружена Пфундом. Серии с $n_1 = 6$ и более высокими значениями расположены при очень низких частотах и не получили специальных названий.

Уравнение (8-4) Ридберга представляет собой обобщение фактов, наблюдаемых в спектре атомарного водорода. Оно утверждает, что волно-

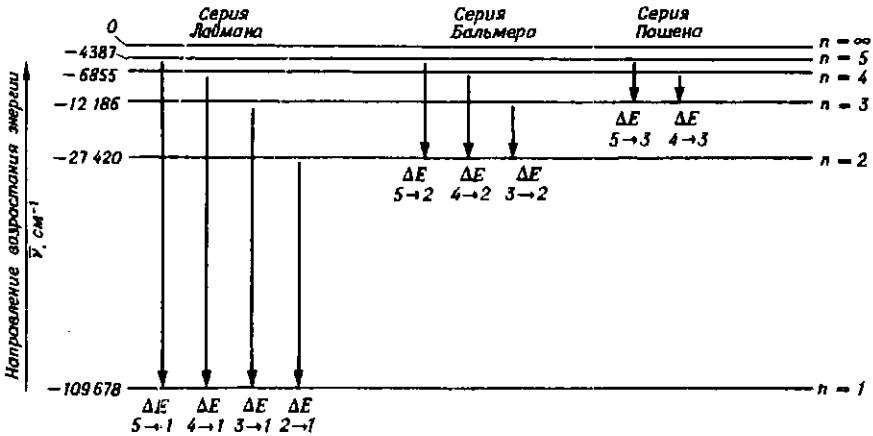


Рис. 8-10. Диаграмма энергетических уровней, объясняющая наблюдаемый спектр атомарного водорода. Эта диаграмма может рассматриваться как графическое представление уравнения Ридберга $\nu = R_H[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$. Однако Бор приписывал ей больший смысл. Он считал, что эти уровни соответствуют единственно возможным энергетическим состояниям атома водорода: $E \sim 1/n^2$. Бор также постулировал, что атом, переходя из одного энергетического состояния в другое состояние с меньшей энергией, испускает излучение, дающее спектральную линию, волновое число которой определяется изменением энергии атома: $\Delta E = h\bar{c}\nu$. На рисунке показаны только линии, возникающие от переходов между уровнями с $n = 1, 2, 3, 4, 5$ и ∞.

вое число спектральной линии определяется разностью между двумя числами, каждое из которых обратно пропорционально квадрату некоторого целого числа. Если начертить ряд горизонтальных уровней, расположенных вниз от основного уровня на расстояниях R_H/n^2 с $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$, то каждая спектральная линия, наблюдаемая в одной из серий спектра атомарного водорода, будет соответствовать расстоянию между двумя горизонтальными уровнями на такой диаграмме (рис. 8-10). Серия Лаймана образуется линиями, соответствующими расстояниям между уровнем с $n = 1$ и всеми более высокими уровнями; серия Бальмера образуется линиями, соответствующими расстояниям между уровнем с $n = 2$ и всеми более высокими уровнями; серия Пашена образуется линиями, соответствующими расстояниям между уровнем с $n = 3$ и всеми более высокими уровнями; следующие серии образуются линиями, начинающимися от уровня с $n = 4$, 5 и т.д. Возникает вопрос – случайно ли совпадение между подобной простой диаграммой и наблюдаемыми волновыми числами спектральных линий? Имеет ли физический смысл представление о том, что волновое число спектральной линии определяется разностью между двумя «уровнями» на шкале волновых чисел, или же мы имеем дело только с удобным графическим представлением уравнения Ридберга?

8-3. ТЕОРИЯ БОРА О СТРОЕНИИ АТОМА ВОДОРОДА

В 1913 г. Нильс Бор (1885–1962) выдвинул теорию строения атома водорода, которая одновременно разрешала проблему устойчивости резерфордовской модели атома и давала прекрасное объяснение обсуждавшимся выше спектрам.

В науке существуют два способа построения новой теории, и работа Бора иллюстрирует менее очевидный из них. Один способ заключается в накоплении такого количества данных, что новая теория становится очевидной и не нуждается в доказательствах. Такая теория представляет собой лишь нечто большее, чем простое обобщение данных. Именно таким способом Дальтон пришел от соединительных весов к представлению об атомах. Другой способ заключается в смелой формулировке нового положения, которое вначале кажется вовсе не связанным с наблюдаемыми данными, но зато потом удается показать, что следствия из этого утверждения после соответствующих выкладок позволяют объяснить многие наблюдаемые факты. Пользуясь таким методом, теоретик как бы говорит: «Возможно, вам непонятна моя гипотеза, но, пожалуйста, отложите свой приговор, пока я не покажу вам, что́ она позволяет сделать». Теория Бора принадлежит именно к такому типу.

Бор ответил на вопрос, почему электрон не падает по спирали на ядро, просто постулировав, что этого не происходит. В сущности, он заявил представителям классической физики: «Вы введены в заблуждение вашей физикой, полагая, что электрон должен излучать энергию и по спирали падать на ядро. Давайте предположим, что этого не происходит, и посмотрим, не удастся ли таким образом объяснить больше наблю-

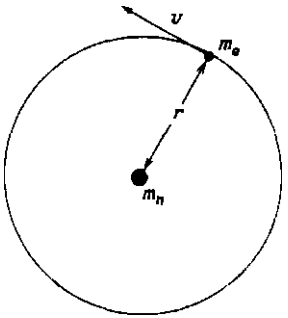


Рис. 8-11. Модель атома водорода, предложенная Бором. Электрон с массой m_e движется по круговой орбите со скоростью v на расстоянии r от ядра с массой m_n. Чтобы объяснить спектр атомарного водорода, показанный на рис. 8-8, или диаграммное представление уравнения Ридберга, изображенное на рис. 8-10, Бору пришлось постулировать, что угловой момент электрона $m_e vr$ принимает значения, ограниченные целочисленными кратными величины $h/2\pi$. Целочисленные множители, на которые умножается величина $h/2\pi$, представляют собой не что иное, как числа n, указанные на рис. 8-10.

даемых фактов, чем если считать, что это происходит». Наблюдаемыми фактами, которые ему удалось объяснить так хорошо, были длины волн спектральных линий атомарного водорода.

Предложенная Бором модель атома водорода изображена на рис. 8-11: электрон массой m_e движется по круговой орбите на расстоянии r от ядра. Если линейная скорость движения электрона равна v, то он обладает **угловым моментом** $m_e vr$. (Чтобы уяснить себе, что представляет угловой момент, вообразите фигуриста, волчком вертящегося на льду. Вначале он вращается, широко расставив руки. Но потом, прижимая руки к бокам, фигурист начинает вращаться все быстрее и быстрее. Это происходит потому, что в отсутствие внешних сил угловой момент движения остается неизменным. Когда масса рук фигуриста приближается к оси его вращения, т. е. когда r уменьшается, скорость вращения должна повышаться, чтобы произведение mvr сохраняло постоянную величину.) В качестве первого основного предположения своей теории Бор постулировал, что для электрона в атоме водорода допустимы только такие орбиты, на которых *угловой момент электрона представляет собой целочисленное кратное постоянной Планка, деленной на* 2π:

$$m_e vr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

Такое предположение не имело никакого очевидного обоснования; поэтому его следовало принять только в том случае, если оно приводило к удовлетворительному объяснению других явлений. Но Бор показал, не прибегая к каким-либо другим предположениям и основываясь на законах классической механики и электростатики, что его постулат приводит к ограничению энергии электрона в атоме водорода значениями

$$E = -\frac{k}{n^2}, \quad \text{где} \quad n = 1, 2, 3, 4, \ldots \tag{8-5}$$

В этом выражении целое число n принимает те же значения, что и в приведенном выше выражении для углового момента, $m_e vr = n(h/2\pi)$; k – кон-

станта, зависящая только от постоянной Планка h, массы электрона m_e и его заряда e:

$$k = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} = 13{,}595 \text{ электронвольт(эВ*)} \cdot \text{атом}^{-1} = 1312 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Радиус орбиты электрона также определяется целым числом

$$r = n^2 a_0 \tag{8-6}$$

Постоянная a_0, называемая первым **боровским радиусом**, определяется соотношением

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0{,}529 \text{ Å}$$

Первый боровский радиус часто используется в качестве единицы измерения длины в атомных масштабах и называется **атомной единицей длины**, ат. ед. длины.

Энергия, которой может обладать электрон в атоме водорода, согласно уравнению (8-5), оказывается ограниченной определенными значениями, или, как говорят, **квантованной**. Целое число n, определяющее такие значения энергии, называется **квантовым числом**. Когда электрон отрывается от атома (оставляя его ионизованным), говорят, что этот электрон возбуждается, переходя в квантовое состояние с $n = \infty$. Из уравнения (8-5) видно, что по мере того, как n приближается к бесконечности, энергия электрона E стремится к нулю. Таким образом, энергия полностью ионизованного электрона приравнивается нулевому энергетическому уровню. Поскольку для удаления электрона из атома требуется затратить энергию, связанный в атоме электрон должен обладать энергией, меньшей чем нулевая, т.е. отрицательной энергией. На рис. 8-12 сопоставлены относительные размеры первых пяти электронных орбит в атоме водорода.

Пример 4

Определите для атома водорода энергию **основного состояния**, для которого $n = 1$, относительно ионизованного атома. На каком расстоянии от ядра находится электрон атома водорода в основном состоянии? Каковы энергия и радиус орбиты электрона в атоме водорода, находящемся в **первом возбужденном состоянии**, для которого $n = 2$?

Решение

$$E_1 = -\frac{k}{1^2} = -1312 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

* Электронвольт – количество энергии, приобретаемое электроном, который перемещается между двумя точками с разностью потенциалов 1 вольт в сторону большего потенциала (1 эВ = $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ Дж).

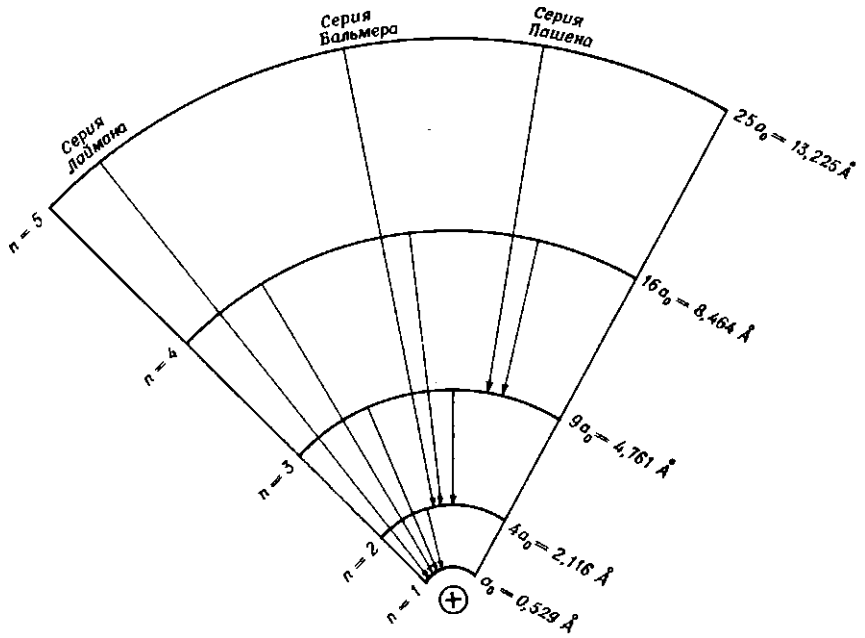


Рис. 8-12. Относительные размеры первых пяти боровских орбит атома водорода. Переходы с более высоких орбит на более низкие соответствуют изображенным на рис. 8-10. Каждая дуга представляет собой часть круговой орбиты, по которой электрон может двигаться вокруг положительно заряженного ядра, изображенного в нижней части диаграммы. Радиус n-й орбиты вычисляется из соотношения $r = n^2 a_0$, где a_0 – первый боровский радиус; $a_0 = (h^2/4\pi^2 m_e e^2) = 0{,}529$ Å.

$$E_2 = -\frac{k}{2^2} = -328{,}0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$r_1 = 1^2 \cdot 0{,}529 \text{ Å} = 0{,}529 \text{ Å}$$

$$r_2 = 2^2 \cdot 0{,}529 \text{ Å} = 2{,}12 \text{ Å}$$

Пример 5

Пользуясь теорией Бора, вычислите энергию ионизации атома водорода.

Решение

Энергия ионизации (ЭИ) представляет собой энергию, необходимую для удаления из атома электрона, т.е. (для атома водорода) необходимую для перевода электрона из квантового состояния с $n = 1$ в квантовое состояние с $n = \infty$. Эта энергия

равна

$$\text{ЭИ} = E_7 - E_1 = 0{,}00 - (-1312\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = +1312\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Пример 6

Изобразите диаграмму энергетических уровней, допустимых для атома водорода, в виде ряда горизонтальных линий. Для простоты постройте эту диаграмму в энергетической шкале, где за единицу измерения выбрана величина k. Включите в нее по крайней мере восемь первых квантовых уровней и ионизационный предел. Сопоставьте полученную вами диаграмму с рис. 8-10 и 8-13.

Решение

Попытайтесь сделать это самостоятельно.

Вторая часть теории Бора основывалась на постулате, что поглощение и испускание энергии атомом происходят при переходах электрона из одного квантового состояния в другое. Энергия, испускаемая, когда электрон переходит из состояния n_2 в более низкое квантовое состояние n_1, равна разности между энергиями этих двух состояний:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -k\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) \tag{8-7}$$

Излучаемый свет предполагается квантованным точно таким же образом, как это предсказывалось Планком и Эйнштейном на основании экспериментальных данных по излучению абсолютно черного тела и фотоэлектрическому эффекту

$$|\Delta E| = h\nu = hc\bar{\nu} \tag{8-8}$$

Если разделить уравнение (8-7) на величину hc, чтобы перейти от энергетических единиц к единицам измерения волновых чисел, получится уравнение Ридберга

$$\bar{\nu} = \frac{k}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{8-9}$$

Но теперь, пользуясь теорией Бора, можно вычислить постоянную Ридберга, как говорят, «из первых принципов»

$$R_{\text{H}} = \frac{k}{hc} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c} = 109\,737{,}3\ \text{см}^{-1}$$

Напомним, что экспериментальное значение постоянной R_{H} равно $109\,677{,}581\ \text{см}^{-1}$.

Теперь мы воочию убеждаемся, что графическое представление уравнения Ридберга (см. рис. 8-10) является не чем иным, как диаграммой энергетических уровней допустимых квантовых состояний атома водорода.

Становится понятным, почему свет поглощается и излучается только с характерными волновыми числами. Поглощение света или нагревание газа повышает энергию электрона и заставляет его перейти на более высокую орбиту. Затем возбужденный атом водорода может испустить энергию в виде кванта света, когда электрон возвращается на нижележащую орбиту. Такое испускание энергии приводит к появлению различных серий спектральных линий:

1. Серия линий Лаймана возникает в результате переходов с уровней $n = 2, 3, 4, \ldots$ в основное состояние ($n = 1$).

2. Серия линий Бальмера возникает в результате переходов с уровней $n = 3, 4, 5, \ldots$ на уровень $n = 2$.

3. Серия линий Пашена возникает в результате переходов с уровней $n = 4, 5, 6, \ldots$ на уровень $n = 3$.

Атом водорода, возбужденный в квантовое состояние $n = 8$, может перейти непосредственно в основное состояние и при этом испустить фотон, соответствующий одной из линий серии Лаймана. Но он может вместо этого перейти сначала на уровень $n = 3$, испустив фотон, соответствующий одной из линий серии Пашена, а затем уже перейти на уровень $n = 1$ и при этом испустить фотон, соответствующий одной из линий серии Лаймана. Частота каждого испускаемого фотона зависит от разности энергий тех уровней, между которыми совершается переход:

$$\Delta E = E_a - E_b = h\nu$$

Так, перескакивая на все более глубокие уровни, электрон одного возбужденного атома водорода может последовательно испустить фотоны нескольких серий. Поэтому в спектре испускания раскаленного водорода присутствуют все серии линий. Однако при измерении спектра поглощения атомарного водорода при низких температурах следует учитывать, что практически все атомы водорода находятся в основном состоянии. Поэтому почти все поглощение связано с переходами с уровня $n = 1$ на более высокие уровни, и в результате в спектре поглощения наблюдаются только линии серии Лаймана.

Энергетические уровни произвольного одноэлектронного атома

Теорию Бора удается использовать также для вычисления энергии ионизации и частот спектральных линий любых атомарных частиц, содержащих только один электрон (например, He^+, Li^{2+}, Be^{3+} и т. д.). Энергия боровской орбиты с квантовым числом n в произвольном одноэлектронном атоме зависит от квадрата заряда его ядра (равного порядковому номеру Z элемента)

$$E = -\frac{Z^2 k}{n^2}$$

где $k = 13{,}595$ эВ $= 1312$ кДж·моль$^{-1}$, $n = 1, 2, 3, 4, \ldots \infty$. Для случая, когда $Z = 1$ (атом водорода), это выражение сводится к уравнению (8-5).

Пример 7

Вычислите третью энергию ионизации для атома лития.

Решение

Атом лития состоит из ядра с зарядом $+3 (Z = 3)$ и трех электронов. Первая энергия ионизации, $ЭИ_1$, атома с несколькими электронами представляет собой энергию, необходимую для удаления одного электрона. Для лития эта энергия отвечает процессу

$$Li(г.) \rightarrow Li^+(г.) + e^-, \qquad \Delta E = ЭИ_1$$

Энергия, необходимая для удаления электрона из однозарядного положительного иона (в нашем случае Li^+), называется «второй энергией ионизации», $ЭИ_2$. Для лития эта энергия соответствует процессу

$$Li^+(г.) \rightarrow Li^{2+}(г.) + e^-, \quad \Delta E = ЭИ_2$$

Наконец, третья энергия ионизации, $ЭИ_3$, в случае лития соответствует удалению последнего оставшегося электрона из иона Li^{2+}. Поскольку у лития $Z = 3$, нетрудно найти, что

$$ЭИ_3 = (3)^2(13{,}595 \text{ эВ}) = 122{,}36 \text{ эВ}$$

Экспериментальное значение этой величины равно 122,45 эВ.

Необходимость в улучшении теории Бора

Теория атома водорода, предложенная Бором, имела существенный недостаток: она позволяла объяснить только свойства атома водорода и других водородоподобных атомов, состоящих из ядра с одним электроном. Например, она позволяла объяснить спектры He^+ и Li^{2+}, но не давала возможности объяснять другие атомные спектры. Даже атомы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), обладающие одним валентным электроном поверх замкнутой оболочки внутренних электронов, дают спектры, расходящиеся с предсказаниями теории Бора. Линии, наблюдаемые в спектре Li, удается объяснить только на основе предположения, что каждый из боровских энергетических уровней, кроме первого, на самом деле представляет собой совокупность подуровней с различными энергиями (как показано на рис. 8-13): два подуровня для $n = 2$, три подуровня для $n = 3$, четыре подуровня для $n = 4$ и т. д. Различные уровни, соответствующие одному и тому же значению квантового числа n, принято обозначать буквенными символами, основанными на характерном виде спектральных линий, которые связаны с этими подуровнями. Так, символ s происходит от английского слова sharp (резкий), p – от principal (главный), d – от diffuse (диффузный) и f – от fundamental (фундаментальный).

Оригинальный способ усовершенствования теории Бора предложил Арнольд Зоммерфельд (1868–1951). Он предположил, что электронные ор-

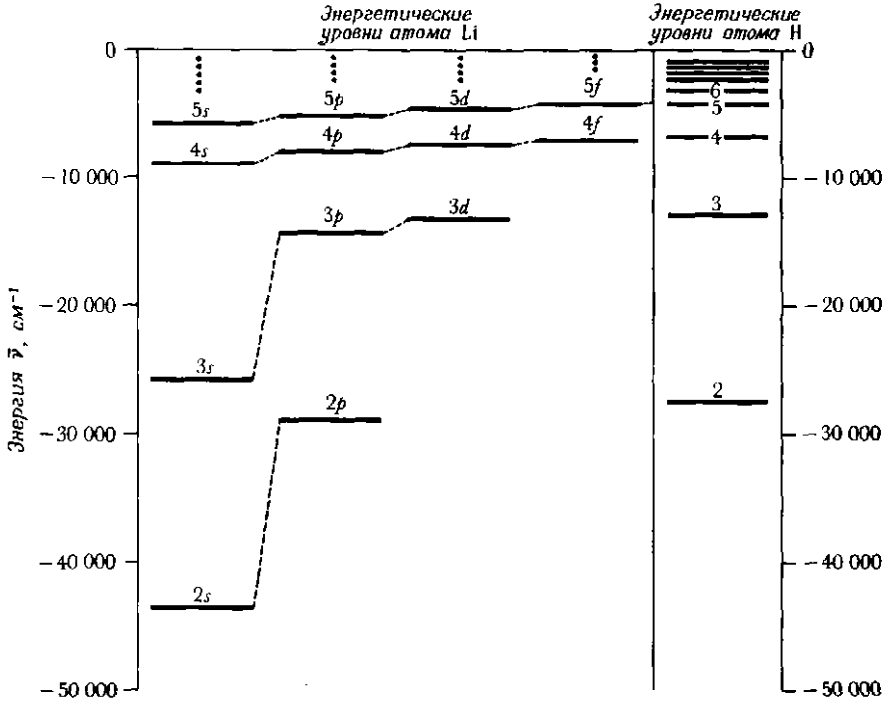


Рис. 8-13. Энергетические уровни, необходимые для объяснения наблюдаемого спектра атомарного лития; справа для сопоставления указаны энергетические уровни атома водорода. Уровни с $n = 1$ не показаны, они лежат намного ниже изображенной части энергетической шкалы. Для каждого квантового числа n имеется n подуровней, которые принято обозначать буквами s, p, d, f, g, ... и т. д. Самый правый подуровень, соответствующий каждому квантовому числу ($2p$, $3d$, $4f$, ...), достигает аналогичного уровня энергии для атома водорода, а все остальные подуровни, относящиеся к тому же квантовому числу, оказываются более стабильными (располагаются ниже). Зоммерфельд объяснил эту стабильность, введя представление об эллиптических орбитах, из которых s-орбиты наиболее вытянутые, а $2p$-, $3d$-, $4f$-, ...-орбиты — почти круговые (см. рис. 8-14).

биты могут быть не только круговыми, но и эллиптическими. Это позволяло объяснить различия в энергии подуровней с одинаковым главным квантовым числом n возможностью проникновения электрона на эллиптической орбите в близкую к ядру область (рис. 8-14). Для атома водорода, в центре которого находится точечное ядро с зарядом $+1$, энергии всех подуровней с одинаковым n должны быть одинаковыми. Однако для атома лития, в котором ядро с зарядом $+3$ экранируется двумя внутренними электронами, электрон на внешней круговой орбите испытывает притяже-

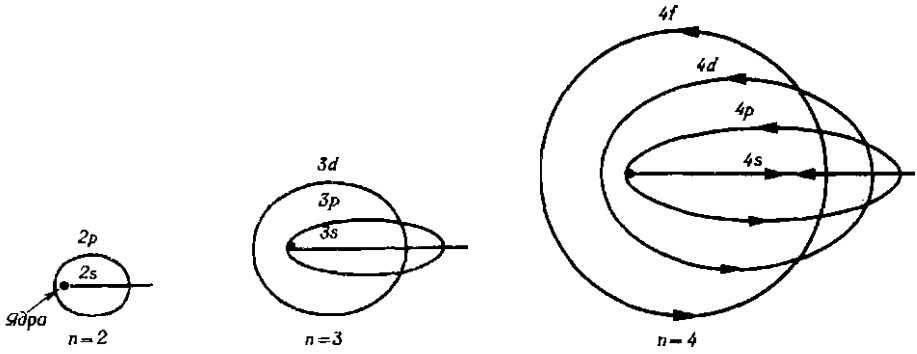


Рис. 8-14. Зоммерфельдовские орбиты. В одноэлектронном атоме водорода с точечным ядром все орбиты, относящиеся к одному и тому же главному квантовому числу n, должны иметь одинаковую энергию. В многоэлектронном атоме, ядро которого окружено экранирующим облаком внутренних электронов, электроны на более вытянутых эллиптических орбитах, проникающие сквозь это облако, должны испытывать (на части своего пути) более сильное притяжение ядра и поэтому такие орбиты оказываются более стабильными. Следовательно, уровень $4p$, например, должен располагаться на энергетической шкале ниже, чем уровень $4f$ (см. рис. 8-[illegible]).

ние эффективного заряда + 1, тогда как электрон на сильно вытянутой эллиптической орбите проникает под экранирующую ядро оболочку из двух внутренних электронов и поэтому на некоторой части своей траектории испытывает действие положительного заряда, достигающего + 3. Следовательно, сильно вытянутые эллиптические орбиты будут обладать дополнительной стабильностью, как это видно из рассмотрения рис. 8-13. Наиболее эллиптичные из всех орбиталей, s-орбитали, согласно модели Зоммерфельда, соответствуют наиболее стабильным среди всех подуровней, отвечающих фиксированному значению главного квантового числа n. К сожалению, модель Зоммерфельда позволила продвинуться лишь в объяснении спектров атомов щелочных металлов. Дальше теория снова заходила в тупик, для выхода из которого понадобился совершенно новый подход.

8-4. КОРПУСКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СВЕТА И ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИИ

В начале XX в. ученые прочно верили в то, что все физические явления можно подразделить на два различных и не имеющих ничего общего класса. К первому классу относились все явления, описываемые законами классической ньютоновской механики, которая представляет собой механику движения отдельных частиц. Второй класс включал все явления, связанные с непрерывными свойствами волнового движения.

Одним из важнейших свойств вещества (материи), ставшим очевидным со времен Дальтона, является то, что оно построено из отдельных, дискретных частиц. Большинство веществ природы внешне представляются непрерывными, например вода, ртуть, кристаллы солей, газы. Однако если бы наш глаз мог различать ядра и электроны, входящие в состав атомов, а также элементарные частицы, из которых состоят ядра, сразу обнаружилось бы, что любое вещество в окружающем нас мире состоит из определенного числа таких основных структурных единиц и, следовательно, имеет квантованную природу. *Материальные предметы кажутся непрерывными только из-за крохотных размеров составляющих их индивидуальных частиц.*

В отличие от этого свет рассматривался как совокупность волн, распространяющихся в пространстве с постоянной скоростью; при этом считалась возможной любая комбинация энергий и частот. Однако Планк, Эйнштейн и Бор показали, что свет при наблюдении в определенных условиях также способен проявлять корпускулярные (присущие частицам) свойства, т. е. имеет квантованную природу.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль (р. 1892 г.) выдвинул дополнительную гипотезу, что все материальные объекты обладают волновыми свойствами. Де Бройль размышлял над моделью атома Бора и задавал себе вопрос – в каком из явлений природы естественнее всего происходит квантование энергии? Несомненно, оно имеет место при колебаниях струны, закрепленной на обоих концах. Скрипичная струна может колебаться только с некоторыми определенными частотами: она издает основной тон, когда вся колеблется как единое целое, а также обертоны с более короткими длинами волн. Колебание с длиной волны, при которой амплитуда не становится равной нулю одновременно на обоих концах закрепленной струны, не может осуществляться (рис. 8-15). (Точка струны, в которой амплитуда стоячего колебания равна нулю, называется **узлом**, а точка с максимальной амплитудой колебания – **пучностью**.) Таким образом, наличие особых **граничных условий**, требующих неподвижности крайних точек струны, приводит к квантованию колебаний (т. е. к отбору допустимых колебаний).

Возникал вопрос – нельзя ли перенести представления о стоячих волнах в теорию строения атома, предложенную Бором? Стоячие волны на круговой орбите могут существовать только при условии, что длина орбиты равна целому числу длин волн (рис. 8-15, *в* и *г*). Если это условие не выполняется, волны, приходящие в одну точку после очередных круговых прохождений всей орбиты, не совпадают по фазе и погашают друг друга. Величина амплитуды волн при повороте на 10° относительно произвольно выбранной точки окажется не такой, как при поворотах на 370 или 730°, хотя во всех трех случаях речь идет об одной и той же точке орбиты. Подобные волны не являются **установившимися** в каждой точке орбиты. Таким образом, граничным условием для допустимых стоячих волн на круговой орбите является их установившийся характер.

Для установившихся стоячих волн на круговой орбите длина послед-

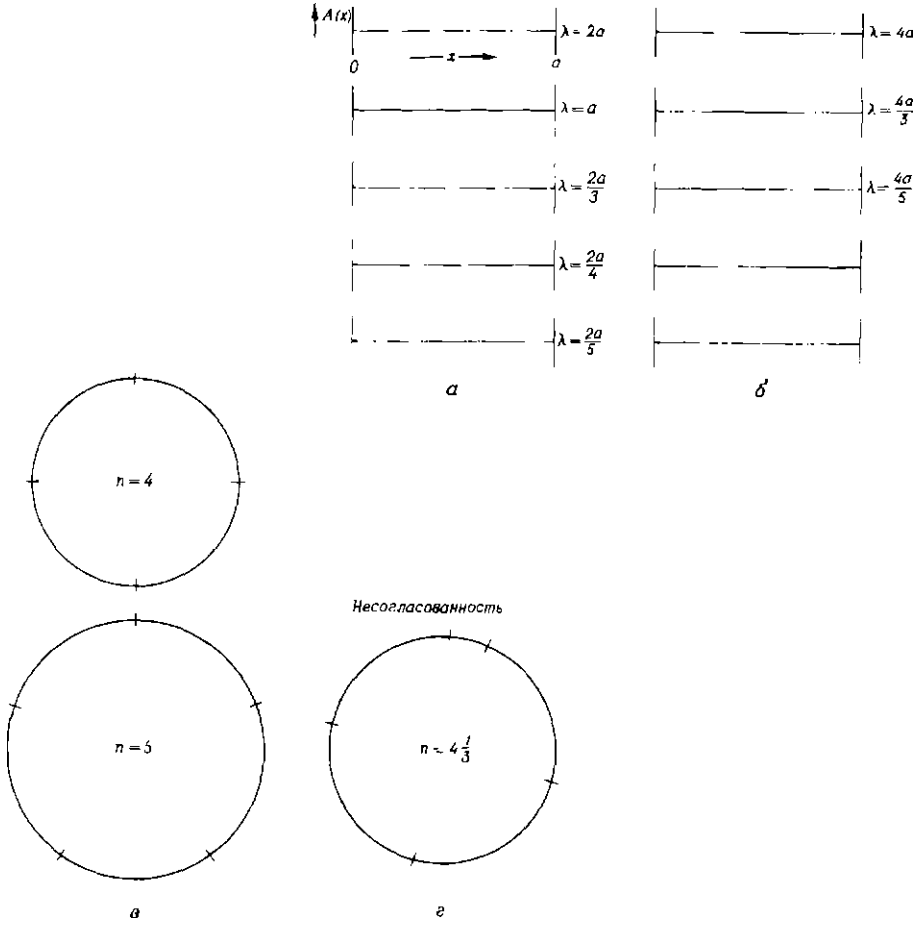


Рис. 8-15. Приемлемые (*а*) и неприемлемые (*б*) стоячие волны, или типы колебаний, скрипичной струны, определяемые граничными условиями, согласно которым концы струны должны быть неподвижны. Граничные условия требуют, чтобы возможные длины волн колебаний принимали значения $\lambda = 2a/n$, где a – длина струны, а n – целое число, равное 1, 2, 3, ... Приемлемые (*в*) и неприемлемые (*г*) электронные волны на боровской орбите. Граничные условия для стоячей волны на круговой орбите заключаются в том, что длина ее окружности должна быть равна целому числу длин волн: $2\pi r = n\lambda$. Это требование совместно с постулатом Бора о квантовании углового момента $m_e vr = n(h/2\pi)$ приводит непосредственно к соотношению де Бройля между массой частицы, ее скоростью и длиной волны: $\lambda = h/m_e v$.

ней должна быть равна целочисленному кратному от длины волны:

$$2\pi r = n\lambda$$

Но из исходного предположения Бора о квантовании углового момента электрона следует, что

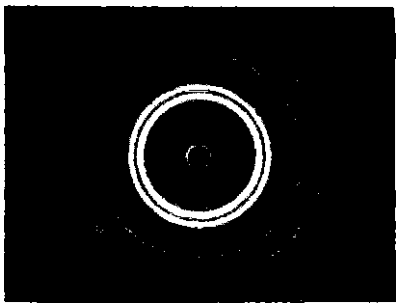
$$2\pi r = n\left(\frac{h}{m_e v}\right)$$

Таким образом, представление об установившихся стоячих волнах на орбите приводит к следующему соотношению между массой электрона m_e, его скоростью v и длиной волны λ:

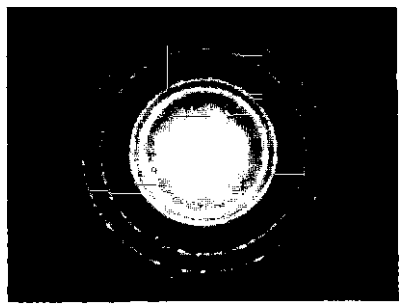
$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \tag{8-10}$$

Де Бройль выдвинул предположеиие, что это соотношение имеет универсальный характер. Он предложил считать, что с каждой частицей связана волна. Длина волны зависит от массы частицы и скорости ее движения. Если это предположение оправданное, то электроны должны давать при прохождении сквозь кристаллы дифракционную картину, подобную той, которую наблюдал фон Лауэ с рентгеновскими лучами.

В 1927 г. Дэвиссон и Джермер продемонстрировали, что при прохождении металлической фольги электроны дают точно такую же дифракционную картину, как и рентгеновские лучи, и что соотношение де Бройля правильно определяет длину волны пучка электронов (рис. 8-16). В настоящее время электронная дифракция превратилась в распространенный способ исследования строения молекул.



а



б

Рис. 8-16. Дифракция волн алюминиевой фольгой. Дифракция рентгеновских лучей (*а*) с длиной волны 0,71 Å и электронов (*б*) с энергией 600 эВ, соответствующей длине волны 0,50 Å. Сходство между двумя картинами является убедительным подтверждением волновых свойств частиц. (Публикуется с разрешения фильмотеки Учебно-методического центра США.)

Пример 8

Исследования дифракции электронов обычно проводятся с ускорением электронов в поле с разностью потенциалов 40 000 В, в результате чего электроны приобретают энергию 40 000 эВ. Какую длину волны имеют такие электроны?

Решение

Прежде всего переведем энергию электронов в джоули:

$$E = 40\,000\ \text{эВ}\frac{1{,}6022\cdot 10^{-19}\ \text{Дж}}{1\ \text{эВ}} = 6{,}409\cdot 10^{-15}\ \text{Дж}$$

(Это и некоторые другие полезные соотношения, а также таблицу часто используемых физических постоянных можно найти в приложении 2.) Поскольку энергия электронов $E = \frac{1}{2}m_e v^2$, их скорость равна

$$v = \left(\frac{2E}{m_e}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\cdot 6{,}409\cdot 10^{-15}\ \text{кг}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}}{9{,}110\cdot 10^{-31}\ \text{кг}}\right)^{1/2} = (1{,}407\cdot 10^{16}\ \text{м}^2\cdot\text{с}^{-2})^{1/2} = 1{,}186\cdot 10^{8}\ \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$$

(Если в выражении $E = \frac{1}{2}m_e v^2$ масса дана в килограммах, а скорость в метрах в секунду, то энергия выражается в джоулях, так как 1 Дж = 1 кг·м^2·с$^{-2}$. Для этого нам и потребовалось на первой стадии решения перейти к джоулям. Значение массы электрона, $m_e = 9{,}110\cdot 10^{-31}$ кг, приведено в приложении 2.) Импульс, или количество движения электрона, $m_e v$, равен

$$m_e v = 9{,}110\cdot 10^{-31}\ \text{кг}\cdot 1{,}186\cdot 10^{8}\ \text{м}\cdot\text{с}^{-1} = 10{,}80\cdot 10^{-23}\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$$

Теперь воспользуемся соотношением де Бройля, чтобы найти длину волны электрона:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6{,}6262\cdot 10^{-34}\ \text{Дж}\cdot\text{с}}{10{,}80\cdot 10^{-23}\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}} = 0{,}06135\cdot 10^{-10}\frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}\cdot\text{с}}{\text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}} = 0{,}06135\cdot 10^{-10}\ \text{м} = 0{,}06135\ \text{Å}$$

Таким образом, электроны, ускоренные в поле с разностью потенциалов 40 киловольт (кВ), дают такие же дифракционные эффекты, которых можно ожидать от электромагнитных волн с длиной порядка шесть сотых ангстрема.

Хотя подобные расчеты не так уж сложны, они не дают ответа на вопрос – что же представляют собой электроны – волны или частицы? И что представляют собой световые лучи – потоки волн или частиц? Ученые много лет терзались этими сомнениями, пока постепенно не осознали, что спор идет скорее о терминологии, чем о научных фактах. Большинство объектов, с которыми нам приходится иметь дело в повседневной жизни, ведут себя так, что их можно назвать волнами, либо так, что их можно назвать частицами, и мы создали для этих объектов такие идеализированные названия и пользуемся словами *волна* или *частица*, чтобы различать наблюдаемые свойства. Но поведение столь малых, микроскопических частиц вещества, как электроны, не поддается точному описанию на языке,

созданном для крупных макроскопических объектов. Электроны, протоны, нейтроны и фотоны не являются ни волнами, ни частицами. В некоторых ситуациях они проявляют такие свойства, которые мы привыкли называть волновыми, а в других обстоятельствах они ведут себя так, как должны вести себя в нашем представлении частицы. Поэтому вопрос: «Является ли электрон волной или частицей?», лишен всякого смысла.

Подобный корпускулярно-волновой дуализм (двойственность) присущ всем объектам материального мира; лишь в зависимости от размеров определенных объектов может преобладать один из типов их поведения, а другой проявляться в пренебрежимо малой степени. Например, летящий бейсбольный мяч обладает волновыми свойствами, но его длина волны столь коротка, что мы не можем обнаружить волновых свойств мяча.

Пример 9

Бейсбольный мяч массой 200 г летит со скоростью 30 м·с$^{-1}$. Вычислите его дебройлеву длину волны.

Решение

$$\lambda = 1{,}1 \cdot 10^{-34}\ \text{м} = 1{,}1 \cdot 10^{-24}\ \text{Å}.$$

Пример 10

С какой скоростью должен двигаться бейсбольный мяч массой 200 г, чтобы его дебройлева длина волны совпадала с длиной волны электронов, ускоренных напряжением 40 кВ?

Решение

Из решения примера 8 известно, что длина волны электрона, ускоренного напряжением 40 кВ, равна 0,0613 Å. Следовательно, искомая скорость мяча

$$v = \frac{h}{\lambda m} = \frac{6{,}6262 \cdot 10^{-34}\ \text{кг}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}\cdot\text{с}}{0{,}06130 \cdot 10^{-10}\ \text{м}\cdot 0{,}200\ \text{кг}} = 0{,}540 \cdot 10^{-21}\ \text{м}\cdot\text{с}^{-1} =$$
$$= 1{,}70 \cdot 10^{-4}\ \text{Å}\cdot\text{год}^{-1}$$

Двигаясь с такой скоростью, бейсбольный мяч затратил бы 10 000 лет, чтобы пройти расстояние, равное длине связи между атомами углерода, 1,54 Å. Подобное движение совершенно отличается от всего имеющегося у нас опыта обращения с бейсбольными мячами; поэтому мы никогда не считаем, что бейсбольный мяч обладает волновыми свойствами.

8-5. ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Одним из важнейших следствий корпускулярно-волнового дуализма (двойственности) материи является принцип неопределенности, установленный в 1927 г. Вернером Гейзенбергом (1901–1976). Согласно этому принципу, невозможно *одновременно* определить положение и импульс любой частицы с абсолютной точностью. Произведение неопределенности

положения Δx и неопределенности импульса $\Delta(mv)$ частицы должно быть не меньше постоянной Планка, деленной на 4π:

$$\Delta x \cdot |\Delta(mv_x)| \geqslant \frac{h}{4\pi} \qquad (8\text{-}11)$$

К пониманию этого принципа можно прийти, рассматривая определение положения частицы. Если частица велика, можно прикоснуться к ней, не внеся серьезных изменений в ее состояние. Если же частица мала, то более осторожным способом установления ее положения могло бы служить освещение этой частицы светом и наблюдение отраженных от нее лучей. Однако свет обладает корпускулярными свойствами – его можно рассматривать как поток фотонов – частиц, обладающих энергией $E = h\nu$. Освещая какой-либо предмет, мы посылаем на него поток энергии. Если это большой предмет, он нагревается; если же объект достаточно мал, под действием света он будет отталкиваться назад и его импульс станет неопределенным. Минимальное воздействие, какое можно оказать на объект при измерении его положения, – это его освещение одним фотоном и наблюдение отраженного фотона. Но тут мы сталкиваемся со следующим противоречием. Точность изображения объекта зависит от того, насколько короткая длина волны у света, используемого для наблюдения (чем короче длина волны, тем точнее изображение объекта). Поскольку нежелательно изменять импульс частицы, приходится использовать фотоны с малой энергией. Однако длина волны фотона с низкой энергией оказывается настолько большой, что положение частицы становится неопределенным. И наоборот, если мы пытаемся точнее определить положение частицы, пользуясь для этого коротковолновым фотоном, то такой фотон обладает большой энергией и отталкивает частицу, делая неопределенным ее импульс (рис. 8-17). Можно поставить эксперимент, позволяющий получить

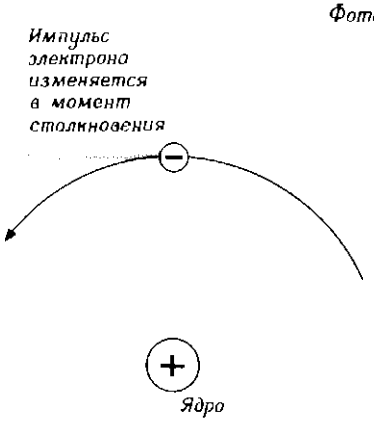


Рис. 8-17. Положение электрона e в фиксированный момент времени может быть определено с помощью «супермикроскопа», в котором используется свет малой длины волны λ (рентгеновские или гамма-лучи). Однако фотоны света с малой длиной волны λ обладают большой энергией и, следовательно, имеют большой импульс. Столкновение одного из таких фотонов с электроном мгновенно изменяет импульс электрона. Следовательно, чем точнее определяется положение электрона, тем менее определенным становится его импульс.

точное значение импульса частицы, либо ее положения, но произведение погрешностей (неопределенностей) этих величин ограничено соотношением (8-11).

Пример 11

Допустим, что мы хотим понаблюдать за электроном, движущимся со скоростью $1{,}00 \cdot 10^{6}$ м·с$^{-1}$, пользуясь пучком зеленого света с частотой $0{,}600 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$. Как соотносятся энергия одного фотона такого света с энергией наблюдаемого электрона?

Решение

Энергия электрона

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{9{,}110 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}}{2} = 4{,}56 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Энергия фотона оказывается почти столь же велика:

$$E_{\text{ф}} = h\nu = 6{,}6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 0{,}600 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 3{,}97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Установление положения и импульса такого электрона при помощи зеленого света является столь же сомнительной процедурой, как определение положения и импульса одного биллиардного шара при его соударении с другим биллиардным шаром. И в том, и в другом случае положение объекта измеряется ценой изменения его импульса. Но, кроме того, зеленый свет - слишком грубое орудие для определения положения объектов атомных размеров. Атом имеет радиус порядка 1 Å, тогда как длина волны зеленого света составляет 5000 Å. Если же использовать свет с меньшей длиной волны, его энергия становится недопустимо большой.

Действие принципа неопределенности незаметно при наблюдении больших объектов, обладающих большими массами и скоростями. Для сравнения рассмотрим два следующих примера.

Пример 12

Электрон движется со скоростью 10^{6} м·с$^{-1}$. Допустим, что мы можем измерять его положение с точностью до 0,01 Å, что составляет около 1% типичного значения атомного радиуса. Сравните неопределенность импульса Δp электрона с самим значением его импульса p.

Решение

$$p = m_e v \approx 10^{-30} \text{ кг} \cdot 10^{6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 10^{-24} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, неопределенность установления импульса

$$\Delta p = \frac{h/4\pi}{\Delta x} \approx \frac{0{,}5 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{0{,}01 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 0{,}5 \cdot 10^{-22} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Таким образом, неопределенность установления импульса электрона в 50 раз превышает само значение импульса!

Пример 13

Бейсбольный мяч массой 200 г движется со скоростью 30 м·с$^{-1}$. Если мы можем определять положение бейсбольного мяча с ошибкой, соизмеримой с длиной волны используемого при наблюдении света (например, 5000 Å), то как соотносится неопределенность в установлении его импульса с самим импульсом бейсбольного мяча?

Решение

Импульс бейсбольного мяча равен 6 кг·м·с$^{-1}$, а $\Delta p = 1 \cdot 10^{-28}$ кг·м·с$^{-1}$. Следовательно, связанная со способом наблюдения за мячом неопределенность импульса составляет величину в 10^{28} раз меньшую, чем сам импульс, что намного меньше любых других погрешностей эксперимента.

8-6. ВОЛНОВЫЕ УРАВНЕНИЯ

В 1926 г. Эрвин Шрёдингер (1887–1961) предложил описывать движение микрочастиц при помощи выведенного им волнового уравнения. Нас не столько интересует математический вид уравнения Шрёдингера, сколько способ нахождения его решений и извлечения из них необходимой информации. Поняв, как поступают при решении уравнения Шрёдингера, можно, даже не проводя самого решения, составить представление о причинах квантования и о смысле квантовых чисел. В данном разделе мы попытаемся объяснить общий метод решения дифференциальных уравнений движения*, с которыми приходится встречаться в квантовой механике. Этот метод будет пояснен путем рассмотрения более простой аналогии – уравнения колебаний струны.

Познакомившись с волновым соотношением де Бройля и принципом неопределенности Гейзенберга, читатель уже в какой-то мере должен быть подготовлен к двум важнейшим особенностям квантовой механики, которые отличают ее от классической механики:

1) информация о поведении частицы в квантовой механике извлекается из решения уравнения для волны**;

2) информация, получаемая относительно частицы, не указывает ее положения, а определяет *вероятность* обнаружения частицы в заданной области пространства.

* Уравнения движения всегда являются дифференциальными уравнениями, потому что они связывают между собой изменения одной величины с изменениями другой, например изменения положения частицы с изменениями времени.

** По этой причине квантовая механика часто называется волновой. – *Прим. перев.*

В квантовой механике нельзя сказать, что электрон находится в определенном месте атома, но можно измерить вероятность того, что он находится в данном месте, а не в каком-либо другом.

Волновые уравнения – нередкая вещь в механике. Например, задача о колебаниях скрипичной струны решается в три стадии:

1. Составление уравнения движения колеблющейся струны. Это уравнение должно определять зависимость смещения, или амплитуды колебания $A(x)$, от положения колеблющейся точки вдоль струны, x.

2. Решение полученного дифференциального уравнения, в результате чего получают выражение общего вида для амплитуды. Для колебаний струны с закрепленными концами таким решением является синусоидальная стоячая волна. Пока что не накладывается никаких ограничений на длину волны или на частоту колебаний.

3. Исключение всех решений уравнения, кроме тех, которые оставляют неподвижными концы струны. Это ограничение на допустимые решения волнового уравнения называется граничными условиями. На рис. 8-15, *а* показаны решения, удовлетворяющие граничным условиям о неподвижности концов струны; на рис. 8-15, *б* показаны решения, не удовлетворяющие таким условиям. Допустимы только те колебания струны, для которых длина волны определяется соотношением $\lambda = 2a/n$, т. е. $\bar{\nu} = n/2a$, где $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. Таким образом, мы видим, что *за квантование длин волн колебаний струны ответственно не само волновое уравнение, а граничные условия колебаний.*

Совершенно аналогичная процедура используется и в квантовой механике.

1. Сначала составляют волновое уравнение общего вида для частицы – уравнение Шрёдингера, в которое входит функция $\psi(x, y, z)$ (ψ – греческая буква «пси»), являющаяся аналогом амплитуды $A(x)$ в нашей аналогии с колебаниями струны. Квадрат этой амплитудной функции $|\psi|^2$ определяет относительную **плотность вероятности** обнаружения частицы в точке с координатами (x, y, z). Это означает, что вероятность обнаружения частицы в небольшом элементе объема dv вокруг точки (x, y, z) определяется произведением $|\psi|^2 dv$.

2. Затем решают уравнение Шрёдингера, в результате чего получают самое общее выражение для $\psi(x, y, z)$.

3. Наконец, на полученные решения накладывают граничные условия, соответствующие конкретной физической ситуации. Если рассматриваемая частица представляет собой электрон или атом, граничные условия заключаются в том, что функция $|\psi|$ должна быть *непрерывной*, *однозначной* и *ограниченной* (не обращаться в бесконечность) во всех точках пространства. Все эти условия продиктованы только здравым смыслом. Первое из них обусловлено требованием непрерывного, а не скачкообразного изменения функции вероятности при переходе от одной точки пространства к соседним с ней точкам; другими словами, вероятность обнаружения электрона на расстоянии в несколько тысячных ангстрема от произвольно заданной точки не должна слишком сильно отличаться от вероятности его

обнаружения в исходной точке. Второе требование означает, что вероятность обнаружения электрона в заданном месте пространства не может одновременно принимать двух разных значений. Третье условие означает, что поскольку вероятность обнаружения электрона во всем пространстве в целом составляет 100%, т.е. 1,000 (если электрон действительно имеется в наличии), вероятность обнаружения электрона в любой точке не должна быть бесконечно большой.

Теперь мы сопоставим волновое уравнение для колеблющейся струны с волновым уравнением Шрёдингера для микрочастицы. Читатель не должен решать эти уравнения, а только убедиться в наличии сходства между ними.

Уравнение колебаний струны. Амплитуда колебания на расстоянии x от конца струны обозначается $A(x)$. Дифференциальное уравнение движения струны имеет вид

$$\frac{d^2A(x)}{dx^2} + 4\pi^2\nu^2 A(x) = 0 \qquad (8\text{-}12)$$

Общее решение этого уравнения представляет собой синусоидальную функцию

$$A(x) = A_{max} \sin(2\pi\bar{\nu}x + \alpha),$$

а единственными приемлемыми решениями (см. рис. 8-15,*а*) являются только те, для которых $\bar{\nu} = n/2a$, где $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$, и для которых фазовый сдвиг α равен нулю:

$$A(x) = A_{max} \sin n\left(\frac{\pi}{a}\right)x$$

Уравнение Шрёдингера. Квадрат амплитуды $|\psi(x, y, z)|^2$ представляет собой плотность вероятности обнаружения частицы в точке (x, y, z). Дифференциальное уравнение движения имеет вид

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h}[E - V(x, y, z)]\psi(x, y, z) = 0 \qquad (8\text{-}13)$$

где V функция потенциальной энергии в точке (x, y, z), а m_e масса электрона.

Хотя решение уравнения (8-13) на деле оказывается довольно непростой задачей, оно является чисто математической операцией и в нем нет ничего таинственного. Энергия частицы E представляет собой переменную, значения которой ограничены, или квантованы, граничными условиями, налагаемыми на функцию $|\psi|^2$. Наша следующая задача состоит в отыскании допустимых энергетических состояний атома.

Синусоидальная функция, являющаяся решением уравнения колебаний струны, характеризуется одним целочисленным квантовым числом: $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. Первые несколько «разрешенных» синусоидальных функций имеют такой вид:

$$\left.\begin{aligned} A_1(x) &= A_0 \sin \left(\frac{\pi}{a}\right) x \\ A_2(x) &= A_0 \sin 2\left(\frac{\pi}{a}\right) x \\ A_3(x) &= A_0 \sin 3\left(\frac{\pi}{a}\right) x \\ A_4(x) &= A_0 \sin 4\left(\frac{\pi}{a}\right) x \end{aligned}\right\} A_n(x) = A_0 \sin n\left(\frac{\pi}{a}\right) x \qquad (8\text{-}14)$$

Они соответствуют первым четырем кривым, изображенным на рис. 8-15,*а*.

В отличие от одномерной струны атом имеет три измерения. Решения уравнения Шрёдингера для атома водорода характеризуются тремя целочисленными квантовыми числами: n, l и m. Они возникают в ходе решения уравнения для волновой функции ψ, аналогичной функции $A_n(x)$ в задаче о колеблющейся струне. При решении уравнения Шрёдингера его разделяют на три части. Решение **радиальной** части описывает, как волновая функция ψ изменяется с расстоянием от *центра* атома. Если мы применим к описанию атома такую же координатную систему, которую принято использовать для описания Земли, то **азимутальная** часть уравнения Шрёдингера позволяет получить функцию, описывающую изменение ψ в широтном направлении с севера на юг, т.е. в зависимости от расстояния над или под экватором атома. Наконец, **угловая** часть дает третью функцию, определяющую, как волновая функция изменяется в меридиональном направлении - от востока к западу вокруг атома. Полная волновая функция ψ представляет собой произведение всех трех частных функций. Волновые функции, являющиеся решениями уравнения Шрёдингера для атома водорода, называются **орбиталями**.

В процессе разделения волновой функции на три составные части в выражение для радиальной части вводится константа n, в выражения для радиальной и азимутальной частей – константа l, а в выражения для азимутальной и угловой частей – константа m. Граничные условия, определяющие физически осмысленные решения этих трех уравнений, заключаются в том, что каждая частная функция (радиальная, азимутальная и угловая) должна быть непрерывной, однозначной и ограниченной во всех точках. Эти условия удовлетворяются только в том случае, если константы n, l и m принимают целочисленные значения, причем l представляет собой неотрицательное число (включая нуль), меньшее, чем n, а m принимает значе-

ния от $-l$ до $+l$. В одномерной задаче (колеблющаяся струна) мы получаем одно квантовое число. В трехмерной задаче – три квантовых числа.

Главное квантовое число n может принимать любые положительные целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$. **Азимутальное (орбитальное) квантовое число** l может принимать любые целочисленные значения от 0 до $n - 1$. **Магнитное квантовое число** m может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$. Различные квантовые состояния, в которых способен находиться электрон в атоме водорода, перечислены в табл. 8-1. При наличии в атоме только одного электрона его энергия зависит лишь от n. Более того, выражение для энергии точно совпадает с соответствующим выражением в теории Бора:

$$E_n = -\frac{Z^2 k}{n^2}, \text{ где } k = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$$

При $Z = 1$ (атом водорода) отсюда получается простое соотношение

$$E_n = -\frac{k}{n^2}$$

где $k = 13{,}595$ эВ, или 1312 кДж · моль$^{-1}$.

Квантовые состояния с $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$ называются состояниями s, p, d, f, g, h, ... – в развитие старых спектроскопических обозначений (см. рис. 8-13). Волновые функции, соответствующие состояниям s, p, d, ..., называются орбиталями s, p, d, ... Все состояния с различными l при одинаковом n в атоме водорода имеют одинаковую энергию; диаграмма энергетических уровней изображена на рис. 8-10.

Пример 14

Электрон в атоме водорода находится в состоянии с главным квантовым числом 5. Каковы допустимые значения квантового числа l для этого электрона? Каковы допустимые значения квантового числа m при $l = 3$? Какова энергия ионизации (в электронвольтах) этого электрона? Какова энергия ионизации электрона с таким же значением n в ионе He^+?

Решение

При $n = 5$ l может принимать значения 4, 3, 2, 1 или 0. При $l = 3$ возможны семь разрешенных значений m: 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3. Энергия ионизации электрона в одноэлектронном атоме зависит только от n и определяется соотношениями

$$\text{ЭИ} = -E_n, \quad E_n = -\frac{k}{n^2}, \text{ т.е. } \text{ЭИ} = \frac{k}{n^2}$$

Поскольку $k = 13{,}6$ эВ, ЭИ электрона с $n = 5$ должна быть равна

$$\text{ЭИ} = \frac{13{,}6 \text{ эВ}}{5^2} = 0{,}544 \text{ эВ}$$

Для произвольного одноэлектронного атома имеем

$$\text{ЭИ} = -E_n, \quad E_n = -\frac{Z^2 k}{n^2}, \text{ т.е. } \text{ЭИ} = \frac{Z^2 k}{n^2}$$

Таблица 8-1

Квантовые состояния атома водорода вплоть до $n = 4$

Квантовые числа				Принятое название	Число состояний
n	l	m	s		
1	0	0	$\pm 1/2$	1s	2
2	0	0	$\pm 1/2$	2s	2
2	1	-1	$\pm 1/2$	2p	6
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
3	0	0	$\pm 1/2$	3s	2
3	1	-1	$\pm 1/2$	3p	6
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
3	2	-2	$\pm 1/2$	3d	10
		-1	$\pm 1/2$		
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
		$+2$	$\pm 1/2$		
4	0	0	$\pm 1/2$	4s	2
4	1	-1	$\pm 1/2$	4p	6
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
4	2	-2	$\pm 1/2$	4d	10
		-1	$\pm 1/2$		
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
		$+2$	$\pm 1/2$		
4	3	-3	$\pm 1/2$	4f	14
		-2	$\pm 1/2$		
		-1	$\pm 1/2$		
		0	$\pm 1/2$		
		$+1$	$\pm 1/2$		
		$+2$	$\pm 1/2$		
		$+3$	$\pm 1/2$		
5	0	...	и т. д.		

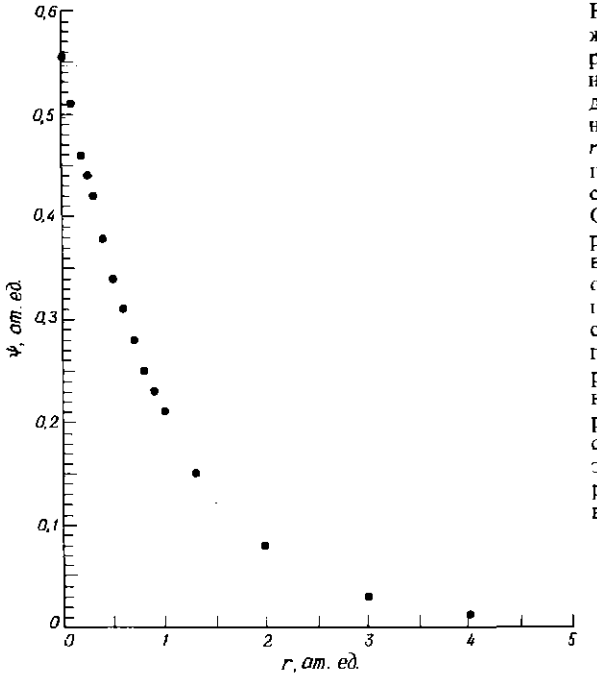
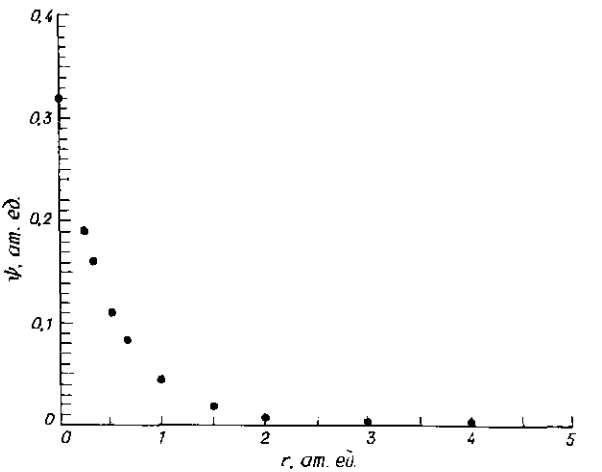


Рис. 8-18. Графическое изображение функций $\psi(r)$ (верхний рисунок) и $|\psi|^2(r)$ (нижний рисунок) для 1s-орбитали атома водорода, определяемой выражением $\psi_{1s}(r) = Ae^{-r}$. Расстояние r измеряется в атомных единицах a_0, равных первому боровскому радиусу ($a_0 = 0{,}529$ Å). Отметим, что хотя электрон, вероятнее всего, находится в пределах расстояния 4 ат. ед. от атомного ядра, кривая распределения вероятности не достигает нулевого значения даже при $r \to \infty$. В принципе кривая распределения вероятности обнаружения электрона простирается на всю Вселенную. Но сфера вокруг ядра, в которой электрон обнаруживается с вероятностью 99%, имеет радиус всего 4,2 ат. ед., т. е. 2,2 Å.



Для He^+ $Z = 2$, поэтому

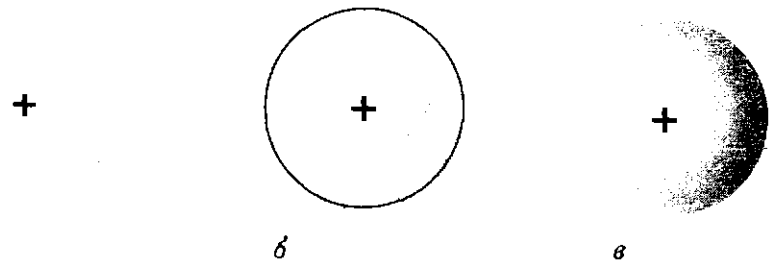
$$\text{ЭИ} = \frac{2^2(13{,}6\ \text{эВ})}{n^2}$$

Для электрона с $n = 5$ в ионе He^+ находим

$$\text{ЭИ} = \frac{4(13{,}6\ \text{эВ})}{25} = 4 \cdot 0{,}544\ \text{эВ} = 2{,}18\ \text{эВ}$$

Каждая из перечисленных в табл. 8-1 орбиталей, характеризуемая определенными значениями квантовых чисел n, l и m, соответствует различной функции распределения вероятности электрона в пространстве. Простейшие из таких функций вероятности соответствуют s-орбиталям ($l = 0$) и являются сферически симметричными. Вероятность обнаружения электрона в s-состоянии одинакова во всех направлениях, но изменяется с расстоянием от ядра. Зависимость ψ и плотности вероятности $|\psi|^2$ от расстояния электрона до ядра для 1s-орбитали графически изображена на рис. 8-18. Сферическая симметрия этой орбитали более наглядно показана на рис. 8-19. Величину $|\psi|^2 dv$ можно понимать как вероятность обнаружить электрон в элементе объема dv одного атома либо как среднюю электронную плотность в соответствующем элементе объема для большого числа различных атомов водорода. Электрон теперь уже нельзя считать движущимся по орбите в том смысле, который придавался этому понятию в теории Бора–Зоммерфельда; вместо этого используется понятие об облаке вероятности обнаружения электрона. Такие облака плотности вероятности обычно используются для наглядного изображения **атомных орбиталей** в водородоподобных атомах.

2s-Орбиталь также обладает сферической симметрией, но ее функция радиального распределения имеет узловую поверхность – сферу с радиусом



а *б* *в*

Рис. 8-19. Три способа изображения сферически симметричной 1s-орбитали атома водорода.
а – точечное изображение плотности вероятности, т.е. функции $|\psi|^2$; *б* – окружность указывает сечение сферы, охватывающей область 90%-ной вероятности обнаружения электрона (радиус этой сферы равен 2,7 ат. ед., т.е. 1,4 А); *в* – объемное изображение сферы, ограничивающей область с 90%-ной вероятностью обнаружения электрона.

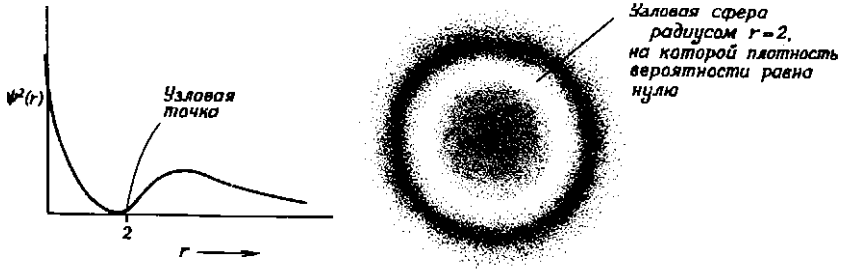
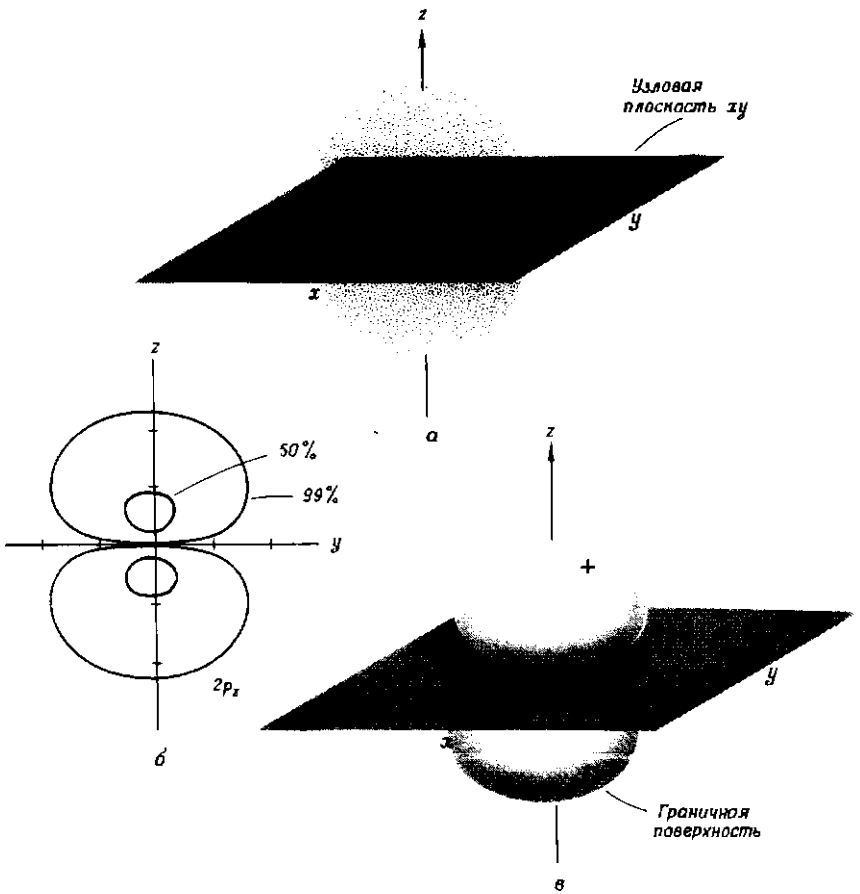


Рис. 8-20. 2*s*-Орбиталь атома водорода.
а – график зависимости функции $|\psi|^2$ от расстояния; *б* – плоское сечение трехмерного точечного изображения функции плотности вероятности.



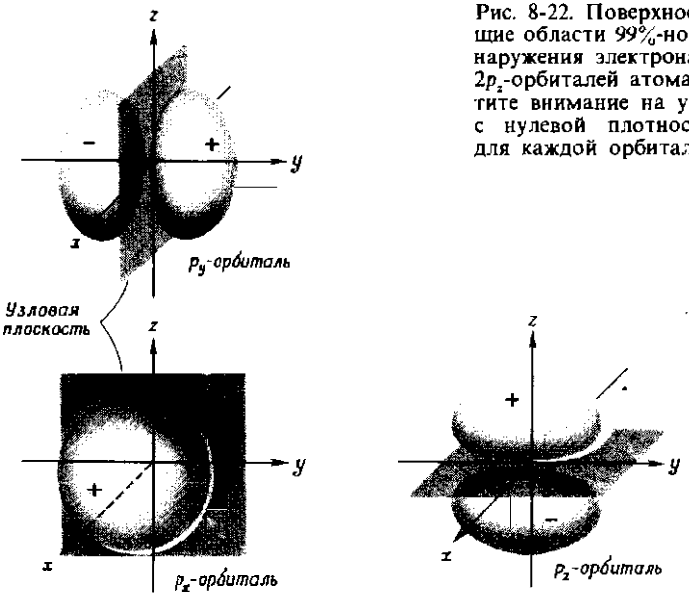
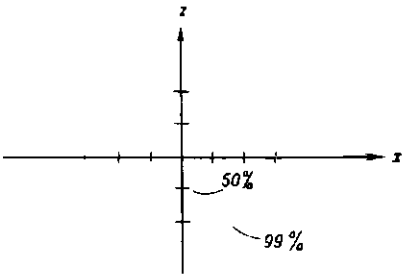


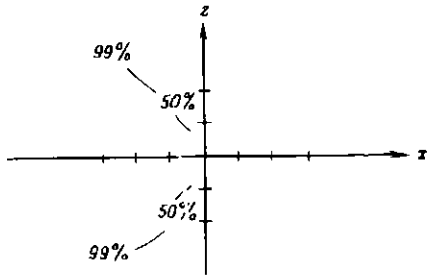
Рис. 8-22. Поверхности, ограничивающие области 99%-ной вероятности обнаружения электрона, для $2p_y$-, $2p_x$- и $2p_z$-орбиталей атома водорода. Обратите внимание на узловую плоскость с нулевой плотностью вероятности для каждой орбитали.

$r = 2$ атомные единицы (1 атомная единица длины равна $a_0 = 0{,}529$ Å), на которой вероятность обнаружения электрона всюду равна нулю. Плотность вероятности принимает максимальное значение на расстоянии 4 атомных единиц от ядра, что совпадает с радиусом боровской орбиты при $n = 2$. Электрон на 2*s*-орбитали может быть с большой вероятностью обнаружен на расстояниях от ядра ближе или дальше чем $r = 2$, но на поверхности сферы с радиусом $r = 2$ вероятность его обнаружения точно равна нулю (рис. 8-20). 3*s*-Орбиталь имеет две такие сферические узловые поверхности, а 4*s*-орбиталь - три. Однако эти особенности не играют столь важной роли нри объясиении химической связи, как то общее свойство

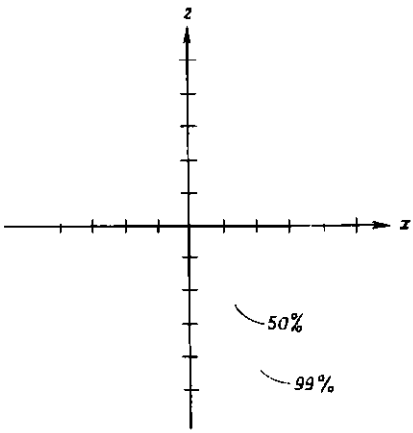
Рис. 8-21. Три способа изображения $2p_z$-орбитали атома водорода. Точечное изображение (*а*) плотности вероятности, т.е. функции $|\psi|^2$, и контурная диаграмма (*б*) $2p_z$-орбитали. Контурные линии соответствуют постоянным значениям функции $|\psi|^2$ в плоскости *yz* и выбраны так, чтобы в трех измерениях они охватывали 50 или 99% полной плотности вероятности. $2p_z$-Орбиталь симметрична относительно оси *z*. Объемное изображение (*в*) поверхности, охватывающей область 99%-ной вероятности обнаружения электрона. Знаки плюс и минус на двух пучностях (лепестках) этой области отвечают знакам, принимаемым функцией ψ в соответствующих областях пространства; эти знаки не имеют ничего общего со знаками электрических зарядов. Важно отметить, что вероятность обнаружения электрона в плоскости *xy* тождественно равна нулю; подобные поверхности (не обязательно плоские) называются *узловыми*.



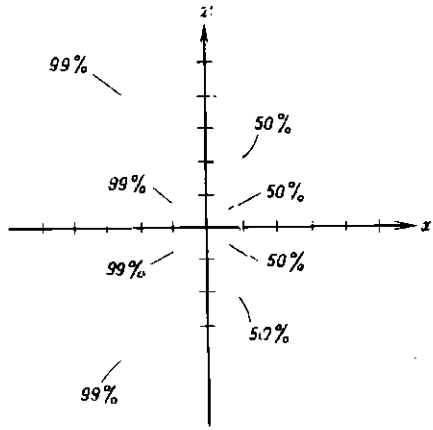
2s



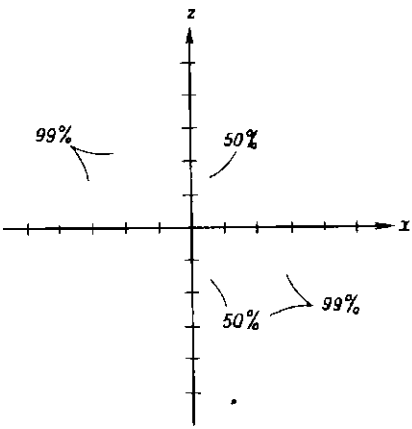
$2p_z$



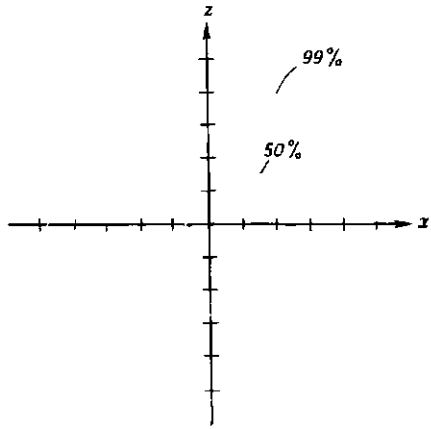
3s



$3p_z$



$3d_{z^2}$



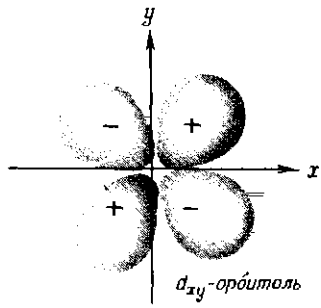
$3d_{xz}$

всех s-орбиталей, что они обладают сферической симметрией и увеличиваются в размерах при возрастании n.

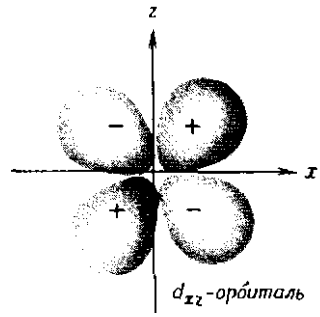
В атоме имеются три $2p$-орбитали: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Каждая p-орбиталь обладает цилиндрической симметрией относительно вращения вокруг одной из трех осей координат x, y, z, указанных при соответствующей орбитали. Каждая $2p$-орбиталь имеет две пучности, соответствующие высокой электронной плотности, разделенные узловой плоскостью с нулевой плотностью вероятности обнаружения электрона (рис. 8-21 и 8-22). В одной из двух пучностей волновая функция ψ положительна, а в другой пучности – отрицательна. $3p$-, $4p$- и высшие p-орбитали имеют кроме указанной выше узловой плоскости еще одну, две и больше дополнительных узловых поверхностей вокруг ядра (рис. 8-23), однако эти их особенности играют второстепенную роль. Существенно то, что каждые три np-орбитали взаимно перпендикулярны, обладают сильной пространственной направленностью и увеличиваются в размерах при возрастании n.

Пять d-орбиталей впервые появляются, начиная с $n = 3$. При $n = 3$ l может принимать значения 0, 1 или 2, что обусловливает возможность существования s-, p- и d-орбиталей. Вид $3d$-орбиталей показан на рис. 8-24. Три из них, d_{xy}, d_{yz} и d_{xz}, одинаковы по форме, но обладают различной ориентацией. Каждая имеет четыре пучности электронной плотности, направленные вдоль биссектрис углов, образуемых координатными осями. Остальные две d-орбитали отличаются от трех первых: $d_{x^2-y^2}$-орбиталь имеет пучности вероятности вдоль осей x и y, а d_{z^2}-орбиталь имеет две пучности вдоль оси z, а также маленький «бублик» (тор) в плоскости xy. Однако не следует думать, что ось z представляет собой какое-то особо выделенное направление. Составляя определенные комбинации из волновых функций, соответствующих указанным пяти d-орбиталям, можно получить другие наборы из пяти d-орбиталей, в которых орбитали, подобные d_{z^2}-орбитали первого набора, будут направлены вдоль осей x и y. Можно даже составить такие комбинации волновых функций, что получится набор d-орбиталей, все из которых имеют одинаковую форму, но различные ориентации в пространстве. Однако первоначально описанный набор, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}, используется чаще всего и принят в качестве стандартного в химии. Изменения знака волновой функции ψ при переходе от одной пучности d-орбитали к другим показаны на рис. 8-24.

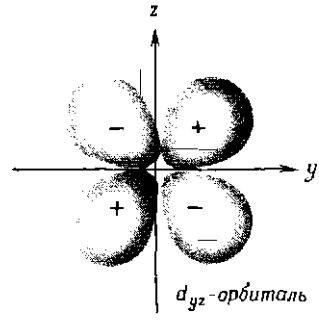
Рис. 8-23. Контурные диаграммы в плоскости xz для волновых функций атома водорода, на которых показаны контурные линии, охватывающие области с 50 и 99%-ной вероятностью обнаружения электрона. Все показанные орбитали, кроме $3d_{xz}$, обладают вращательной симметрией относительно оси z. Орбиталь $3p_z$ отличается от $2p_z$ наличием дополнительной узловой поверхности в виде сферы вокруг ядра, имеющей радиус приблизительно 6 ат. ед. Но применительно к рассмотрению химической связи эти внутренние особенности не играют роли, и наиболее существенным различием между $2p$- и $3p$-орбиталями является их протяженность.



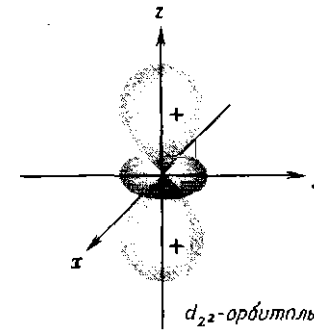
d_{xy}-орбиталь



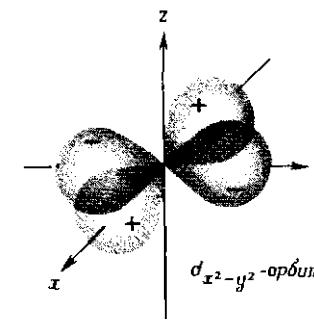
d_{xz}-орбиталь



d_{yz}-орбиталь



d_{z^2}-орбиталь



$d_{x^2-y^2}$-орбиталь

Рис. 8-24. Пять 3*d*-орбиталей атома водорода. Орбитали 4*d*, 5*d* и 6*d* могут считаться аналогичными этим 3*d*-орбиталям, но последовательно увеличиваются в размерах. Обратите внимание на изменение знака волновой функции при переходе от одной пучности орбитали к другой. Это изменение знака играет важную роль, когда атомные орбитали двух атомов взаимодействуют при образовании между ними химической связи (как будет изложено в последующих главах).

Азимутальное квантовое число l определяет форму орбиталей и поэтому получило дополнительное название **орбитального квантового числа**; *s*-орбитали с $l = 0$ сферически симметричны, *p*-орбитали с $l = 1$ имеют положительную и отрицательную пучности вдоль одной оси, а *d*-орбитали с $l = 2$ вытянуты каждая в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 8-25). Третье квантовое число m определяет ориентацию орбитали

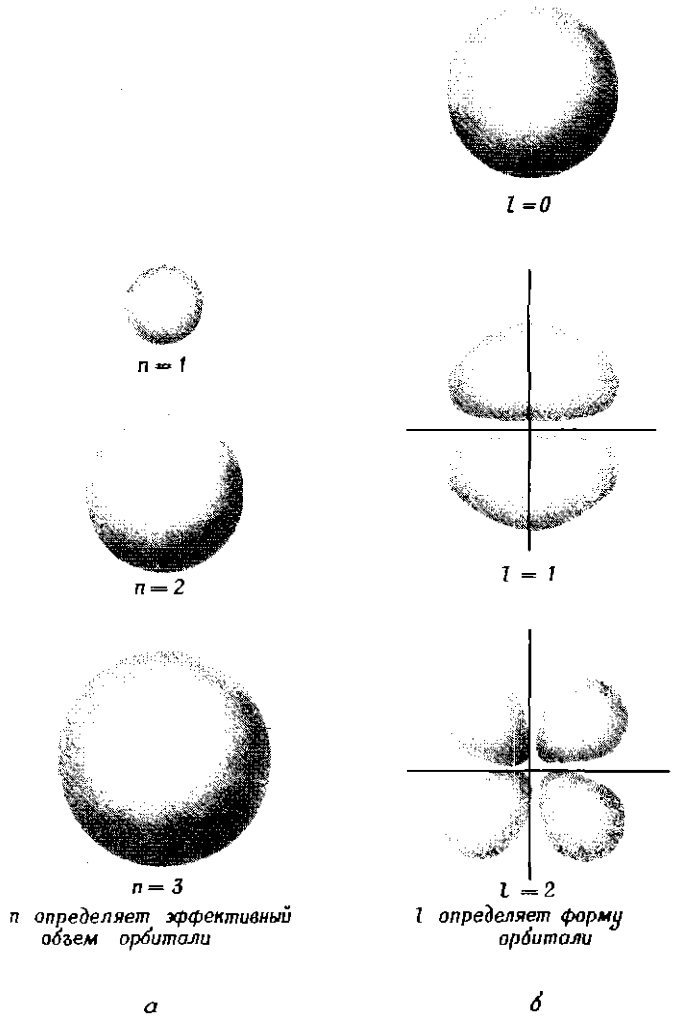


Рис. 8-25. Сопоставление важнейших особенностей атомных орбиталей. *а* – главное квантовое число n приближенно указывает относительные размеры орбиталей; *б* – орбитальное квантовое число l указывает форму орбитали, т.е. степень ее асимметрии.

в пространстве. Оно получило название **магнитного квантового числа**, потому что различие между орбиталями с разными пространственными ориентациями может быть обнаружено при помещении атомов в магнитное поле; в этих условиях обнаруживается различие между энергиями по-разному ориентированных орбиталей.

Существует еще и четвертое квантовое число, о котором мы до сих пор ничего не упоминали. Атомные спектры, а также более прямые экспериментальные наблюдения указывают, что электроны обладают таким свойством, будто они совершают веретенообразное движение вокруг собственной оси. Каждый электрон может совершать веретенообразное вращение в одном из двух противоположных направлений и поэтому характеризуется одним из двух **спиновых** («спин» - по-английски «веретено») состояний со **спиновыми квантовыми числами** $s = +{}^1/_2$ или $-{}^1/_2$. Таким образом, полное описание состояния электрона в атоме водорода требует задания всех четырех квантовых чисел: n, l, m и s.

Не составляет труда записать волновое уравнение Шрёдингера для атома лития, состоящего из ядра и трех электронов, или атома урана, состоящего из ядра и 92 электронов. Однако, к сожалению, эти дифференциальные уравнения невозможно решить. Нет ничего утешительного в том, что строение атома урана *в принципе* может быть найдено путем расчетов, если математические (хотя отнюдь не физические) трудности препятствуют получению этого решения. Правда, физики и физикохимики разработали для решения уравнения Шрёдингера множество приближенных методов, основанных на догадках и последовательных приближениях. Проведение последовательных приближений существенно облегчается использованием электронно-вычислительных машин. Однако главное достоинство применения теории Шрёдингера к атому водорода заключается в том, что она позволяет получить ясную *качественную* картину электронного строения многоэлектронных атомов без проведения дополнительных расчетов. Теория Бора оказалась слишком упрощенной и не смогла дать таких результатов, даже после ее усовершенствования Зоммерфельдом.

Распространение картины строения атома водорода на многоэлектронные атомы представляет собой один из самых значительных шагов в понимании химии, и мы отложим рассмотрение этого вопроса до следующей главы. При этом мы будем исходить из предположения, что электронные орбитали многоэлектронных атомов подобны орбиталям атома водорода и что они могут описываться теми же четырьмя квантовыми числами и имеют аналогичные распределения вероятностей. Если энергетические уровни электронов изменятся по сравнению с уровнями атома водорода (что и происходит на самом деле), нам придется дать исчерпывающие объяснения этим изменениям в терминах, используемых для описания орбиталей водородоподобных атомов.

Проведенные Резерфордом опыты по рассеянию альфа-частиц показали, что атом состоит из чрезвычайно плотного положительно заряженного ядра, окруженного электронами. Ядро состоит из протонов и нейтронов. Протон имеет единичный положительный заряд и массу $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ кг. Нейтрон представляет собой незаряженную частицу с массой $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Радиоволны, инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый свет, рентгеновские лучи и гамма-излучение представляют собой электромагнитные волны с различной длиной волны. Скорость света, $c = 2{,}9979 \cdot 10^{10}$ см $\cdot$ с$^{-1}$, связана с его длиной волны λ и частотой ν соотношением $c = \lambda\nu$. **Волновое число** $\bar{\nu}$ – это величина, обратная длине волны, $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Все нагретые тела излучают энергию (излучатель с идеальными свойствами дает **излучение абсолютно черного тела**). Планк выдвинул предположение, что энергия электромагнитного излучения **квантована**. Энергия **кванта** электромагнитного излучения пропорциональна его **частоте**, $E = h\nu$, где h – **постоянная Планка**, равная $6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с. Выбивание электронов с поверхности металла под действием света называется **фотоэлектрическим эффектом**. Квант света называется **фотоном**. Энергия фотона равна $h\nu$, где ν – частота электромагнитной волны. Зависимость поглощения света атомом или молекулой от длины волны, частоты или волнового числа представляет собой **спектр поглощения**. Соответствующая зависимость испускания света атомом или молекулой является **спектром испускания**. Спектр испускания атомарного водорода состоит из нескольких серий линий. Положения всех этих линий точно определяются одним общим соотношением – **уравнением Ридберга**

$$\bar{\nu} = R_{\text{H}} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

в котором ν – волновое число данной линии, R_{H} – постоянная Ридберга, равная 109 677,581 см$^{-1}$, а n_1 и n_2 – целые числа (причем n_2 больше n_1). **Серией Лаймана** называется группа линий с $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4, \ldots$. **Серия Бальмера** соответствует $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, \ldots$, а **серия Пашена** соответствует $n_1 = 3$ и $n_2 = 4, 5, 6, \ldots$.

Бор предложил модель атома водорода, согласно которой электрон движется по круговой орбите вокруг находящегося в центре атома протона. Он предположил, что допустимы лишь определенные орбиты, соответствующие следующим энергиям:

$$E = -\frac{k}{n^2}$$

где E – энергия электрона в атоме (относительно ионизованного состояния $H^+ + e^-$), k – постоянная, равная 13,595 эВ $\cdot$ атом$^{-1}$, или 1312 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$, а n – квантовое число, ограниченное целочисленными значениями от 1 до ∞. Радиус боровской орбиты $r = n^2 a_0$, где a_0 – первый **боровский ра-**

диус; $a_0 = 0{,}529$ Å. Эта величина принята за атомную единицу длины. **Основным состоянием** атома водорода является низшее энергетическое состояние с $n = 1$. **Возбужденные состояния** соответствуют значениям $n = 2, 3, 4, \ldots$. Энергетические уровни произвольных одноэлектронных атомарных частиц типа He^+ или Li^{2+} с порядковым номером Z определяются соотношением

$$E = -\frac{Z^2 k}{n^2}$$

Волновая природа электронов была установлена, когда Дэвиссон и Джермер показали, что электроны дифрагируют на металлической фольге точно так же, как и рентгеновские лучи. Корпускулярно-волновой дуализм, обнаруживаемый электронами, присущ всем материальным объектам. Для больших объектов (например, бейсбольного мяча) корпускулярные свойства оказываются настолько преобладающими, что волновые свойства остаются незаметными.

Гейзенберг высказал соображение о невозможности одновременного определения положения и импульса частицы с абсолютной точностью. Согласно соотношению неопределенности Гейзенберга, произведение неопределенностей положения Δx и импульса $\Delta(mv)$ не может быть меньше величины $h/4\pi$:

$$|\Delta x|\,|\Delta(mv)| \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

Движение микрочастиц описывается **волновым уравнением Шрёдингера**. Решения уравнения Шрёдингера, $\psi(x, y, z)$, называются **волновыми функциями**. Квадрат амплитуды волновой функции, $|\psi(x, y, z)|^2$, дает относительную **плотность вероятности** обнаружить частицу в точке с координатами x, y, z. Место пространства, в котором амплитуда волновой функции равна нулю, называется **узлом**.

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода позволяет определить волновые функции $\psi(x, y, z)$ и дискретные энергетические уровни электрона. Волновые функции $\psi(x, y, z)$ называются **орбиталями**. Под орбиталью часто понимают облако плотности вероятности, т.е. трехмерное изображение функции $|\psi(x, y, z)|^2$. При решении уравнения Шрёдингера вводятся три квантовых числа: **главное квантовое число** n, принимающее произвольные положительные целочисленные значения ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$); **азимутальное** (или **орбитальное**) **квантовое число** l, принимающее целочисленные значения от 0 до $n - 1$; **магнитное квантовое число** m, принимающее целочисленные значения от $-l$ до $+l$. Энергетические уровни одноэлектронного атома зависят только от главного квантового числа n.

$$E = \frac{k}{n^2}$$

Волновые функции с $l = 0$ называются *s-орбиталями*; волновые функции с $l = 1$ называются *p-орбиталями*; волновые функции с $l = 2$ называются *d-орбиталями*; функции с $l = 3, 4, 5, \ldots$ называются соответственно *f, g, h-, ... -орбиталями*. Четвертое квантовое число необходимо для интерпретации атомных спектров. Оно называется **спиновым квантовым числом** s и может принимать значение $+{}^1/_2$ или $-{}^1/_2$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что представляют собой α-, β- и γ-лучи? Какие из них состоят из частиц? Какие из них представляют собой волны? Правомерна ли такая постановка вопросов?
2. Чем отличаются модели атома, предложенные Томсоном и Резерфордом, и как рассеяние альфа-частиц позволяет судить, какая из этих моделей более правильная?
3. В чем модель атома Резерфорда не согласуется с представлениями классической физики?
4. Какая из перечисленных величин пропорциональна энергии электромагнитного излучения: скорость, волновое число или длина волны?
5. Почему, несмотря на то что в спектроскопии принято пользоваться в качестве единиц измерения длинами волн, для описания величин, пропорциональных энергии, предпочтительнее пользоваться волновыми числами, а не частотами?
6. В чем сущность «ультрафиолетовой катастрофы» и каким образом Планку удалось разрешить этот парадокс?
7. Каким образом основное предположение Планка, выдвинутое им для преодоления парадокса «ультрафиолетовой катастрофы», позволяет также объяснить фотоэлектрический эффект?
8. Какова эмпирическая формула, предложенная для вычисления волновых чисел спектральных линий атомарного водорода Бальмером и другими учеными? Как эта формула была объяснена Бором? Можно ли предложить другое объяснение этой формулы, отличающееся от данного Бором?
9. В чем заключалось основное предположение Бора, необходимое для получения спектральной формулы при помощи его модели? Как обосновывалось это предположение? (Не следует путать предположение Бора с предположением де Бройля.)
10. В чем заключается квантование энергии? Укажите, в чем оно проявляется в следующих случаях:
    а) модель атома Бора;
    б) интерпретация модели атома Бора, выдвинутая де Бройлем;
    в) колебания скрипичной струны;
    г) уравнение Шрёдингера для атома водорода;
    д) звучащая органная труба с закрытыми концами;
    е) звучащая органная труба с одним закрытым концом.

11. Можно ли найти какую-то логическую связь между квантованием энергии в атоме водорода и тем, что знаменитому певцу Карузо удавалось разбить бокал звуком своего голоса, когда он брал высокую ноту?
12. Как объяснить, что один и тот же атом водорода может последовательно испустить фотоны, соответствующие линиям серий Пфунда, Брэккета, Пашена, Бальмера и Лаймана? Может ли он испустить эти фотоны в обратной последовательности? Объясните ответ.
13. Почему теория Бора неприменима к атому лития? Как Зоммерфельд пытался преодолеть эту трудность? В чем заключалось несовершенство его теории?
14. Почему энергия электрона в атоме всегда принимает отрицательные значения?
15. Почему при стрельбе из автоматической винтовки не обнаруживаются волновые свойства пуль, тогда как они проявляются при исследовании пучка нейтронов?
16. В чем суть принципа неопределенности? Почему его можно не принимать во внимание в повседневной жизни?
17. Какую роль играют граничные условия при решении волнового уравнения? В чем заключается их физический смысл? Какие граничные условия накладываются на решения задачи о колебаниях скрипичной струны? Каковы граничные условия, накладываемые на решения уравнения Шрёдингера для электрона в атоме водорода?
18. Какие три квантовых числа вводятся при решении уравнения Шрёдингера для атома водорода? Какие значения могут принимать эти квантовые числа и что они означают?
19. Что такое атомная орбиталь? Чем она отличается от орбиты?
20. В чем различие между плотностью вероятности и вероятностью? Почему неправильно говорить о вероятности обнаружения электрона в конкретной точке пространства?
21. Сколько d-уровней может соответствовать одному квантовому уровню? Чем отличается форма d-орбиталей (в обычном для химии представлении) от формы p-орбиталей? В каких условиях d-орбитали могут различаться по энергии?
22. Что называется спиновым квантовым числом? Какие численные значения может оно принимать?
23. Рассмотрим два атома водорода. Электрон в первом атоме водорода находится на боровской орбите с $n = 1$. Электрон во втором атоме водорода находится на боровской орбите с $n = 4$. а) Какой из атомов находится в основном электронном состоянии? б) В каком из атомов электрон движется быстрее? в) У какой из орбит больше радиус? г) Какой атом имеет более низкую потенциальную энергию? д) Какой атом имеет более высокую энергию ионизации?
24. Выберите в каждом из приведенных ниже случаев утверждение, которое может быть правильнее всего объяснено известными фактами. а) Резерфорд, Гейгер и Марсден проводили эксперименты, в которых

пучок ядер гелия (альфа-частиц) направлялся на тонкий кусочек золотой фольги. Они обнаружили, что золотая фольга 1) резко отклоняет большую часть частиц из направленного на нее пучка; 2) отклоняет очень небольшую часть частиц пучка, причем отклонения весьма незначительны; 3) отклоняет большую часть частиц пучка, но отклонения очень незначительны; 4) отклоняет очень незначительную часть частиц пучка, но отклонения очень велики.

б) На основании результатов проведенных им экспериментов Резерфорд пришел к выводу, что: 1) электроны являются массивными частицами; 2) положительно заряженные части атомов чрезвычайно малы и представляют собой чрезвычайно массивные частицы; 3) положительно заряженные части атомов движутся со скоростью, близкой к скорости света; 4) диаметр электрона приблизительно равен диаметру ядра.

в) Макс Планк пришел к формулировке квантовой теории, пытаясь объяснить, почему: 1) электроны выбиваются из металла при его освещении светом с достаточно короткой длиной волны; 2) тепловое излучение нагретых тел (абсолютно черного тела) содержит относительно много ультрафиолетового излучения вопреки предсказаниям классической физики; 3) тепловое излучение нагретого тела содержит относительно мало ультрафиолетового излучения вопреки предсказаниям классической физики; 4) тепловое излучение нагретого тела происходит на всех частотах вопреки предсказаниям классической физики.

25. Какое из следующих утверждений относительно фотоэлектрического эффекта *неверно*? а) При облучении светом поверхности металла электроны не выбиваются из него до тех пор, пока частота света не превзойдет некоторого «порогового» значения. б) Если свет имеет частоту выше пороговой, то чем больше интенсивность света, тем больше скорость выбиваемых фотоэлектронов. в) Если свет имеет частоту выше пороговой, то чем меньше длина волны света, тем больше скорость испускаемых электронов. г) Если свет имеет частоту выше пороговой, то чем больше интенсивность света, тем больше число электронов, испускаемых в единицу времени.
26. Какое из следующих утверждений относительно теории атома водорода Бора *неверно*? а) Теория успешно объясняет наблюдаемые спектры испускания и поглощения атомарного водорода. б) Теория требует, чтобы энергия электрона в атоме водорода была пропорциональна его скорости. в) Теория требует, чтобы энергия электрона в атоме водорода принимала лишь определенные дискретные значения. г) Теория требует, чтобы расстояние электрона от ядра в атоме водорода имело только определенные дискретные значения.
27. На основе какого из следующих представлений Эйнштейн объяснил фотоэлектрический эффект: а) корпускулярная природа света; б) волновая природа света; в) волновые свойства материи; г) принцип неопределенности?

28. Какая из следующих характеристик правильно описывает спектр испускания атомарного водорода: а) непрерывное испускание света при всех частотах; б) дискретные серии линий, расположенных на равных расстояниях в пределах серии; в) дискретные линии, следующие попарно на одинаковом расстоянии от соседних пар; г) всего две линии во всем спектре; д) дискретные серии линий, расстояния между которыми в пределах серии уменьшаются при возрастании волновых чисел?
29. Какое из следующих утверждений описывает процесс, ответственный за возникновение спектра испускания водорода, в соответствии с теорией Бора?
    а) Электроны возбуждаются на орбиты с высокими энергиями и испускают свет, когда они снова опускаются на орбиты с низкими энергиями.
    б) Атом водорода испускает свет, когда электроны возбуждаются на орбиты с высокими энергиями.
    в) Атом водорода поглощает свет, когда электроны возбуждаются на орбиты с высокими энергиями.
    г) Электроны переходят из возбужденного состояния на орбиты с более низкими энергиями и испускают свет, возвращаясь на орбиты с более высокими энергиями.
30. Какое из следующих предположений в теории Бора для атома водорода введено произвольно?
    а) Электрон притягивается к ядру кулоновскими силами.
    б) Электрон движется по круговым орбитам относительно ядра.
    в) Угловой момент электрона ограничен дискретными значениями.
    г) Кинетическая энергия электрона определяется выражением $\frac{1}{2}m_e v^2$.
    д) Масса электрона ограничена дискретными, квантованными значениями.
31. Какое из перечисленных ниже свойств не могла объяснить простая теория Бора: а) энергию ионизации атома водорода; б) детали атомных спектров многоэлектронных атомов; в) положение линий в спектре атомарного водорода; г) спектры водородоподобных атомов, например He^+ или Li^{2+}; д) энергетические уровни атома водорода?
32. Какие из описанных ниже экспериментов самым непосредственным образом подтверждают гипотезу де Бройля о волновых свойствах материи: а) дифракция рентгеновских лучей; б) фотоэлектрический эффект; в) рассеяние альфа-частиц при прохождении через металлическую фольгу; г) излучение абсолютно черного тела; д) дифракция электронов?
33. Какой из названных ниже аспектов теории Бора недопустим с точки зрения принципа неопределенности Гейзенберга: а) дискретные энергетические уровни атома; б) простые круговые орбиты; в) квантовые числа; г) электронные орбитали; д) электронные волны? Почему выбранный вами аспект не согласуется с принципом неопределенности?
34. С каким из перечисленных ниже свойств связано квантовое число m: а) пространственная ориентация орбитали; б) форма орбитали;

в) энергия орбитали в отсутствие магнитного поля; г) эффективный объем орбитали?

35. Вероятность обнаружения электрона на *p*-орбитали в ядре атома равна нулю. При описании *p*-орбитали как двух соприкасающихся пучностей с этим связано определенное противоречие. В чем оно заключается? [Этот вопрос взят из учебно-методической статьи, опубликованной в журнале J. Chem Educ., **38**, 20 (1961).]

ЗАДАЧИ

Свет и энергия

1. Вычислите длину волны фотона с частотой $1{,}2 \cdot 10^{15}$ Гц. Выразите энергию этого фотона в джоулях. Какова его энергия в килоджоулях на моль? Как обычно называется такое излучение?
2. Рентгеновские лучи обычно имеют длину волны от 1 до 10 Å. Вычислите энергию фотонов с длиной волны 2 Å, выразив ее в джоулях на фотон. Выразите ее в килоджоулях на моль и сравните с энергией простой углерод-углеродной связи, равной 347 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$. Могут ли рентгеновские лучи вызывать химические реакции?
3. Вычислите энергию фотонов, соответствующих радиоволнам на частоте 1000 килогерц (1 кГц = 10^3 Гц), выразив ее в джоулях на фотон и килоджоулях на моль. Какова длина волны таких фотонов? Как соотносится их энергия с энергией простой углерод-углеродной связи? Могут ли радиоволны вызывать химические реакции?
4. Первая энергия ионизации атомов Cs равна 376 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$. Вычислите первую энергию ионизации одного атома цезия (в килоджоулях и электронвольтах). Вычислите длину волны света, способного вызвать ионизацию атома Cs.
5. В 1914 г. Мозли установил, что частота ν рентгеновских лучей, испускаемых при бомбардировке элемента пучком электронов, определяется соотношением $\nu = c(Z - b)^2$. Пользуясь теорией Бора, объясните зависимость Z от квадратного корня из ν в этом выражении.
6. Какова длина волны фотонов с энергией 347 кДж $\cdot$ моль$^{-1}$? Как называется излучение с такой энергией? (См. рис. 8-5,*а*.)
7. Вычислите длину волны фотона видимого света с частотой $0{,}66 \cdot 10^{15}$ Гц. Какова энергия этого фотона в джоулях на фотон? Какое у него волновое число?
8. Чтобы фотон, ударяющийся о поверхность металла, мог выбить из него электрон, он должен обладать энергией, превышающей некоторый минимум. Эта минимальная, или пороговая, энергия называется *работой выхода* электрона из металла. Если падающий фотон имеет бóльшую энергию, ее избыток превращается в кинетическую энергию выбитого фотона. Пороговая длина волны фотоэлектрической эмиссии из Li, выше которой фотоэффект не происходит, равна 5200 Å. Вычислите скорость электронов, испускаемых литием при его облучении светом с длиной волны 3600 Å.

Теория Бора

9. Какая энергия (в электронвольтах на атом) требуется для ионизации атома водорода, в котором электрон занимает боровскую орбиту с $n = 5$?
10. Спектральные линии серии Лаймана возникают от переходов с более высоких орбиталей на орбиталь с меньшей энергией – на какую именно? Спектральная линия имеет волновое число 103 000 $см^{-1}$. Каково квантовое число исходной орбиты, с которой совершает переход электрон, испуская эту линию?
11. Составьте выражение для длины волны излучения, испускаемого ионом He^+, при переходе из возбужденного состояния с главным квантовым числом $n = 4$ в более низкое возбужденное состояние с $n = 3$. Это выражение для длины волны должно включать только m_e, e, h, π и c. Вычислите с его помощью длину волны испускаемого излучения.
12. Вычислите волновое число фотонов, испускаемых при переходе атома водорода из возбужденного состояния с $n = 3$ в состояние с $n = 2$. Как называется серия, к которой принадлежит испускаемая при этом переходе спектральная линия?
13. Вычислите энергию (в электронвольтах на атом), высвобождающуюся при переходе атома водорода из возбужденного состояния с главным квантовым числом 4 в состояние с главным квантовым числом 3.
14. Вычислите частоту света, испускаемого при переходе атома водорода из возбужденного состояния с главным квантовым числом 4 в состояние с главным квантовым числом 3. Вычислите длину волны испускаемого при этом света.
15. Определите энергию, соответствующую четвертой боровской орбите, зная, что первой боровской орбите соответствует энергия $-13{,}60$ эВ·атом$^{-1}$.
16. Определите радиус четвертой боровской орбиты, зная, что радиус второй боровской орбиты равен 2,12 Å.

Электронные орбитали

17. Изобразите пространственное распределение относительно осей x, y, z для следующих орбиталей: $2p_z$, $3s$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xz}$; $n = 2$, $l = 1$.
18. Изобразите пространственное распределение следующих орбиталей: $n = 2$, $l = 1$, $n = 1$, $l = 0$; $3d_{z^2}$.
19. Электрон находится на одной из $3d$-орбиталей. Каковы допустимые значения квантовых чисел n, l и m для этого электрона?

Квантовые числа

20. Электрон в атоме водорода находится в состоянии с главным квантовым числом 4. Перечислите допустимые значения квантового числа l для этого электрона.
21. Бальмеровская серия в спектре атомарного водорода наблюдается в видимой части спектра. Какая серия в спектре испускания Be^{3+}

включает линию с минимальной энергией, наиболее близкую к первой линии серии Бальмера? Сколько комбинаций квантовых чисел возможно для каждого из энергетических уровней, связанных с этой линией испускания Be^{3+}?

22. Если электрон имеет орбитальное квантовое число $l = 3$, какие значения квантового числа m он может иметь? Как называется электрон с $l = 3$?
23. Электрон находится на 4*f*-орбитали. Какие значения квантовых чисел n, l, m и s допустимы для этого электрона?

Принцип неопределенности

24. Вычислите среднюю дебройлеву длину волны атома гелия при 27°C (см. гл. 3). Допустим, что положение атома гелия может быть измерено с точностью 0,10 Å. Сопоставьте неопределенность импульса атома He с его собственным импульсом.
25. Решите задачу, подобную задаче 24, для атома Xe при 27°C.

1. *Adamson A. W.*, "Domain Representation of Orbitals", J. Chem. Educ., **42**, 141 (1965). Доменное представление орбиталей.
2. *Berry R. S.*, Advisory Council on College Chemistry Resource Paper on "Atomic Orbitals", J. Chem. Educ., **43**, 283 (1966).
3. Rutherford at Manchester, J. B. Birks, Ed., W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1963. Хороший очерк о Резерфорде и других английских ученых начала XX в.
4. *Cohen I., Bustard T.*, "Atomic Orbitals: Limitations and Variations", J. Chem. Educ., **43**, 187 (1966).
5. *Fano U., Fano L.*, Physics of Atoms and Molecules, University of Chicago Press, Chicago, 1972.
6. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. В 9 томах. Пер. с англ.- М.: Мир, 1967. Живо написанная книга. Предназначена как учебник по вводному курсу физики, но читается с интересом, даже если нет возможности проследить за всеми выкладками.
7. *Gamow G.*, Mr. Tomkins in Wonderland, Cambridge University Press, New York, 1939. Взгляд на квантованный мир глазами банковского служащего средней руки, любителя популярных лекций. Как выглядел бы наш мир, если бы скорость света составляла 10 миль в час? Если бы постоянная Планка была на 27 порядков больше? На эти и подобные вопросы отвечает данный сборник рассказов, причем в основу каждого рассказа положено изменение величины какой-либо важной физической постоянной в квантовой механике.
8. *Gamow G.*, Thirty Years That Shook Physics: The Story of Quantum Theory, Doubleday Anchor, New York, 1966.
9. *Heisenberg W.*, The Physical Principles of Quantum Theory, Dover, New York, 1930. Старое изложение квантовой механики одним из ее основоположников.
10. *Hinshelwood C. N.*, The Structure of Physical Chemistry, Oxford University Press, New York, 1951.
11. *Hochstrasser R. M.*, The Behavior of Electrons in Atoms, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1964. Вспомогательное руководство для студентов, изучающих об-

щую химию, написанное более подробно, чем данная глава, но в упрощенной форме.
12. *Johnson R.C., Rettew R.R.*, "Shapes of Atoms", J. Chem. Educ., **42**, 145 (1965).
13. Ogryzlo E.A., Porter G.B., "Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals", J. Chem. Educ., **40**, 256 (1963).
14. *Perlmutter-Hayman B.*, "The Graphical Representation of Hydrogen-Like Wave Functions", J. Chem. Educ., **46**, 428 (1969).
15. *Powell R.E.*, "The Five Equivalent *d*-Orbitals", J. Chem. Educ., **45**, 1 (1968).
16. *Sisler H.H.*, Electronic Structure, Properties and the Periodic Law, Van Nostrand Reinhold, New York, 1963.
17. *Thomson G.*, The Atom, Oxford University Press, New York, 1962.

ГЛАВА

9

Электронное строение и свойства атомов

Иногда у меня спрашивают, как можно быть уверенным, что где-то во Вселенной не существует большего числа элементов, чем в периодической системе. Пытаясь ответить на этот вопрос, я говорю, что он подобен вопросу – откуда известно, что где-нибудь во Вселенной не существует еще одного целого числа между 4 и 5? К сожалению, кое-кому кажется, что это тоже разумный вопрос.

Джордж Уальд (1964)

Важнейшие понятия

9-1. Строение многоэлектронных атомов. Принцип заполнения. Принцип запрета Паули и спаривание спинов. Правило Гунда. Эффективный заряд ядра. Орбитальная конфигурация и энергия ионизации. Валентные электроны и валентные орбитали. Типические элементы, внутренние переходные металлы, переходные металлы и благородные газы. Сродство к электрону.
9-2. Типы химической связи. Ковалентные и ионные связи. Энергия связи, длина связи и атомные радиусы.
9-3. Электроотрицательность. Ионный характер связи.

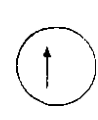
В предыдущей главе мы познакомились с волновыми функциями и энергетическими уровнями атома водорода. При помощи этих сведений и так называемого *принципа заполнения* мы сможем перейти к выяснению электронного строения атомов всех элементов. Это позволит нам понять структуру периодической системы, таблица которой изображена на рис. 7-3

и 7-4. Как мы убедимся, сведения о строении атомов объясняют особую устойчивость восьмиэлектронных оболочек инертных газов и закономерности, обнаруживаемые для энергий ионизации и сродства к электрону у элементов периодической системы.

Хотя уравнение Шрёдингера для многоэлектронных атомов не имеет точного решения, можно показать, что при возрастании порядкового номера элементов не следует ожидать радикального изменения электронного строения атомов по сравнению с атомом водорода. Атомы всех элементов тоже могут быть охарактеризованы квантовыми состояниями, причем для этого используются те же четыре квантовых числа (n, l, m и s) и по существу такие же электронные функции вероятности, или облака электронной плотности. Конечно, квантовые уровни энергии для разных элементов не совпадают, однако при переходе от одного элемента к другому они изменяются закономерным образом.

При обсуждении электронного строения многоэлектронного атома следует исходить из наличия у него ядра и соответствующего числа электронов. Будем предполагать, что допустимые электронные орбитали, если и не точно идентичны орбиталям атома водорода, то представляют собой нечто подобное им — так называемые *водородоподобные орбитали*. Тогда можно мысленно построить многоэлектронный атом, последовательно помещая на эти орбитали по одному электрону, причем процесс заселения следует начинать с наиболее низких по энергии орбиталей. Таким образом мы построим модель атома в его основном состоянии, т.е. в состоянии с низшей электронной энергией. Такой способ мысленного построения многоэлектронного атома впервые применил Вольфганг Паули (1900–1958), который назвал описанный процесс **принципом заполнения**. По существу, однако, процесс мысленного построения атома основывается на трех принципах.

1. Никакие два электрона в одном и том же атоме не могут находиться в одинаковом квантовом состоянии. Это требование известно под названием **принципа запрета Паули**. Оно означает, что никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел n, l, m и s. Следовательно, на одной атомной орбитали, описываемой квантовыми числами n, l и m, может находиться максимум два электрона: один со спиновым квантовым числом (спином) $+{}^1/_2$ и один со спином $-{}^1/_2$. Принято схематически обозначать произвольную атомную орбиталь кружком, а находящийся на орбитали электрон — стрелкой внутри кружка:



Когда на одной орбитали находятся два электрона со спинами $+{}^1/_2$ и $-{}^1/_2$, говорят, что их спины спарены. **Спаренные спины** изображаются следующим образом:

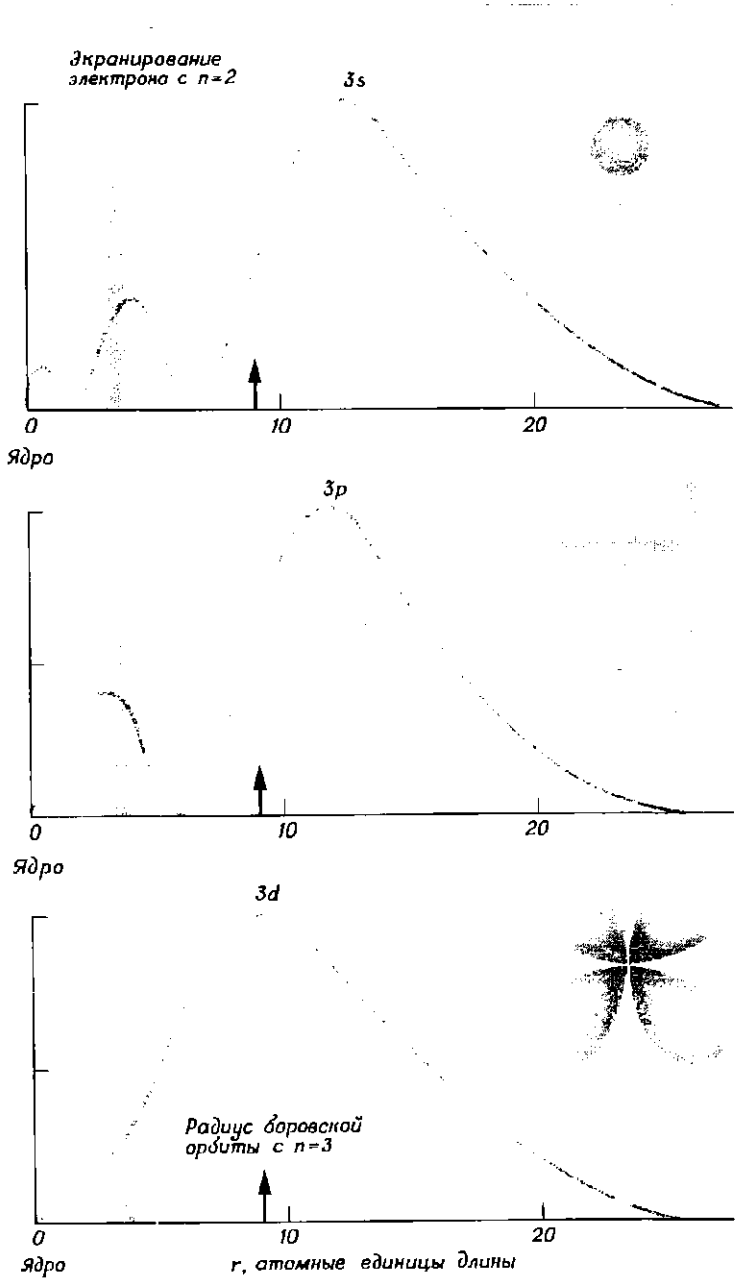
2. Орбитали заполняются электронами в порядке возрастания энергии. На *s*-орбитали может находиться максимально два электрона. На трех *p*-орбиталях в совокупности может размещаться до 6 электронов, на пяти *d*-орбиталях до 10 электронов, а на семи *f*-орбиталях – до 14 электронов. Прежде чем начать процесс заполнения орбиталей, необходимо выяснить последовательность возрастания их энергетических уровней. У многоэлектронных атомов в отсутствие внешних электрических и магнитных полей энергия электронов зависит от квантовых чисел n и l (эти квантовые числа определяют размеры и форму орбиталей), но не зависит от квантового числа m (определяющего ориентацию орбиталей).

3. При заселении орбиталей с одинаковой энергией (например, пяти 3*d*-орбиталей) электроны в первую очередь расселяются поодиночке на вакантных орбиталях, после чего начинается заселение орбиталей вторыми электронами. Это происходит в соответствии с **правилом Гунда**, согласно которому на орбиталях с одинаковой энергией электроны остаются по возможности неспаренными. Такая особенность объясняется наличием электрон-электронного отталкивания. Два электрона, один из которых находится на p_x-орбитали, а другой на p_y-орбитали, имеют возможность находиться на большем расстоянии друг от друга, чем два электрона, спаренные на одной p_x-орбитали (см. рис. 8-22). Следствием правила Гунда является особая устойчивость **полузаполненного набора орбиталей** (полного набора всех орбиталей с одинаковой энергией, на каждой из которых находится по одному электрону). При заселении набора из пяти *d*-орбиталей шестым электроном он вынужден спариваться с другим электроном, уже находящимся на какой-либо из орбиталей. Взаимное отталкивание отрицательно заряженных электронов приводит к тому, что для удаления (ионизации) этого шестого электрона требуется меньшая энергия, чем для удаления одного из пяти электронов из полузаполненного набора пяти *d*-орбиталей. По аналогичной причине четвертый электрон, заселяющий набор из трех *p*-орбиталей, удерживается в атоме менее прочно, чем третий электрон.

Относительные энергии атомных орбиталей

В атоме водорода орбитали 3s, 3*p* и 3*d* имеют одинаковую энергию, но отличаются по степени приближения электрона к ядру (рис. 9-1).

Энергия электрона на орбитали зависит от притяжения, испытываемого им со стороны положительно заряженного ядра. Электроны с неболь-


Экранирование электрона с n=2
3s
0
10
20
Ядро
3p
0
10
20
Ядро
3d
Радиус боровской орбиты с n=3
0
10
20
Ядро
r, атомные единицы длины

шим главным квантовым числом двигаются на более близких расстояниях от ядра и вследствие этого частично экранируют электростатическое притяжение к ядру электронов с большими значениями главного квантового числа. Например, в ионе Li^+ **эффективный заряд ядра**, действующий за пределами расстояния 1–2 ат.ед. от ядра, оказывается меньше истинного заряда ядра $+3$ и равен результирующему заряду $+1$, образуемому ядром и двумя 1*s*-электронами. По аналогичной причине в атоме натрия единственный электрон с $n = 3$ испытывает действие результирующего заряда, приблизительно равного $+1$, а не действие полного заряда ядра $+11$.

Если бы результирующий заряд ядра и электронов на заполненных внутренних орбиталях был сконцентрирован в той точке, где находится ядро, то 3*s*-, 3*p*- и 3*d*-орбитали в многоэлектронных атомах тоже имели бы одинаковые энергии. Но экранирующие электроны занимают значительный объем пространства. Результирующее притяжение к ядру, испытываемое электроном с главным квантовым числом 3, зависит от того, насколько он приближается к ядру и проникает ли при этом сквозь облака внутренних экранирующих электронов. Согласно зоммерфельдовской модели эллиптических орбиталей, *s*-орбиталь проходит ближе от ядра, чем *p*-орбиталь, и поэтому оказывается более стабильной, а *p*-орбиталь в свою очередь более стабильна, чем *d*-орбиталь. Именно этим объясняются различия в энергии у подуровней с разными *l* на энергетической диаграмме атома лития, изображенной на рис. 8-13.

Рис. 9-1. Функции радиального распределения для электронов на 3*s*-, 3*p*- и 3*d*-орбиталях атома водорода. Эти кривые получены вращением орбиталей во всех направлениях вокруг ядра, позволяющим усреднить все особенности орбиталей, которые зависят от направления в пространстве. 3*s*-Орбиталь не приходится подвергать такой процедуре усреднения, так как она обладает сферической симметрией; для этой орбитали радиус максимальной плотности вероятности равен 13 ат.ед., кроме того, имеются еще два небольших максимума вероятности, расположенные ближе к ядру. Для 3*p*-орбитали максимальная плотность вероятности приходится на $r = 12$ ат.ед., имеются одна сферическая узловая поверхность с радиусом $r = 6$ ат.ед. и меньший максимум плотности, расположенный ближе к ядру. Для 3*d*-орбитали характерен всего один максимум плотности вероятности, радиус которого (9 ат.ед.) приблизительно равен радиусу боровской орбиты для квантового уровня с $n = 3$. Форма всех трех орбиталей до усреднения показана справа от каждой кривой распределения. В атоме водорода электрон на орбите с $n = 2$ имеет максимум плотности вероятности приблизительно при $r = 4$ ат.ед. В многоэлектронных атомах шкала расстояний изменяется, но относительные расстояния максимумов распределения для различных орбиталей атома остаются такими же, как у атома H. В многоэлектронных атомах электрон на 3*s*-орбитали более устойчив, чем на 3*p*- или 3*d*-орбиталях, потому что он обладает большей вероятностью проникать под орбитали электронов с $n = 2$, где он испытывает более сильное притяжение к ядру. В свою очередь 3*p*-орбиталь более устойчива, чем 3*d*-орбиталь.

При заданном значении главного квантового числа n подуровни s, p, d, f, g, ... имеют последовательно увеличивающуюся энергию. Но более высокие из них могут перепутываться с подуровнями, относящимися к следующему значению главного квантового числа $n + 1$, и заранее трудно предсказать, будет ли, например, $4f$-орбиталь иметь более высокую энергию, чем $5s$-орбиталь, или $3d$-орбиталь более высокую энергию, чем $4s$-орбиталь. Этот вопрос в первое время решался эмпирически, путем подбора такой последовательности подуровней, которая позволяла объяснить установленную структуру периодической таблицы. Впоследствии энергетические уровни стали вычислять теоретически, и (в подтверждение квантовой механики) их вычисленное положение согласуется с наблюдаемой последовательностью уровней. Последовательность энергетических уровней в многоэлектронных атомах показана на рис. 9-2.

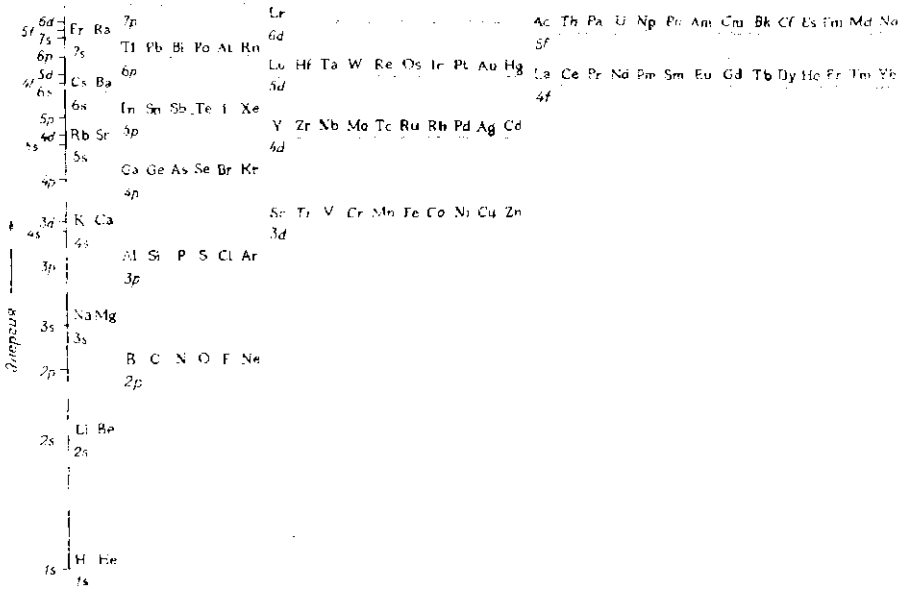


Рис. 9-2. Идеализированная диаграмма энергетических уровней для водородоподобных атомных орбиталей, используемая при обсуждении структуры многоэлектронных атомов. На каждом уровне указаны символы элементов, в которых появляются новые электроны на соответствующем уровне. Обращает на себя внимание близкое расположение энергетических уровней $4s$ и $3d$, а также уровней $5s$ и $4d$, затем $6s$, $4f$ и $5d$ и, наконец, $7s$, $5f$ и $6d$. Близость указанных уровней приводит к некоторому нарушению идеализированной последовательности их заселения у переходных металлов и внутренних переходных металлов. Места нарушения регулярной последовательности указаны кружками. Например, после окончательного заполнения $6s$- и $7s$-орбиталей у лантана и актиния следующий электрон поступает на d-орбиталь, а не на f-орбиталь. Более подробно это рассматривается на рис. 9-3.

Орбитальная конфигурация и первая энергия ионизации

Выяснение электронного строения атомов всех элементов периодической системы облегчается мысленным процессом последовательного заселения электронами водородоподобных орбиталей в порядке повышения их энергии и одновременного увеличения заряда ядра на единицу с каждым добавляемым электроном. При этом особое внимание следует обращать на связь между **орбитальной электронной конфигурацией** атомов и их первой энергией ионизации. **Первой энергией ионизации*** ($ЭИ_1$) атома называется энергия, необходимая для удаления из атома одного электрона, т.е. для осуществления процесса

$$\text{Атом (г.)} + \text{Энергия } (ЭИ_1) \rightarrow \text{Положительный ион (г.)} + e^-$$

Численные значения $ЭИ_1$ всех элементов приведены в табл. 9-1 (вместо $ЭИ_1$ часто пишут просто ЭИ). При обсуждении процесса построения многоэлектронных атомов удобно пользоваться периодической таблицей, изображенной на рис. 9-3.

Атом водорода H имеет всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать 1*s*-орбиталь. Поэтому электронная конфигурация атома водорода записывается как $1s^1$ (сверху указывается число электронов на орбитали), а схематически изображается следующим образом:

В атоме гелия, He, второй электрон тоже может находиться на 1*s*-орбитали, если его спин будет спарен со спином первого электрона. Несмотря на электрон-электронное отталкивание, этот электрон оказывается более стабильным на 1*s*-орбитали, чем если бы он находился на 2*s*-орбитали; поэтому электронная конфигурация гелия имеет вид

Из-за наличия электрон-электронного отталкивания первая энергия ионизации Не меньше, чем следовало бы ожидать для атома с зарядом ядра +2. Этот факт иллюстрируется следующим простым расчетом. Если не принимать во внимание электрон-электронное отталкивание, каждый электрон должен испытывать притяжение ядра с полным зарядом + 2, и тогда первую энергию ионизации можно вычислить по формуле для одноэлек-

---

* В научной литературе также часто используется термин *потенциал ионизации* (ПИ).–*Прим. перев.*

Первая энергия ионизации (ЭИ), сродство к электрону (СЭ) и электроотрицательность (χ) атомов в периодической системе[a]

	1																2
	H																He
ЭИ	1310																2372
СЭ	+67,4																60,2
χ	2,20																—
	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
ЭИ	519	900											799	1088	1406	1314	1682	2080
СЭ	+77,0	18,4											+31,8	+119,7	+4,6	+141,8	+349,4	−54,8
χ	0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	—
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
ЭИ	498	736											577	787	1063	1000	1255	1519
СЭ	+117,2	0											+50,2	+138,1	+75,3	+199,6	+356,1	
χ	0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ЭИ	418	590	632	661	653	653	715	761	757	736	745	904	577	782	966	941	1142	1351
СЭ	+79,5																+333,0	
χ	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,8	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
ЭИ	402	548	636	669	653	695	699	724	745	803	732	866	556	707	833	870	1008	1172
СЭ																	+304,2	
χ	0,82	0,95	1,22	1,33	1,6	2,16	1,9	2,28	2,2	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,1	2,66	
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
ЭИ	377	502	540	531	577	770	761	841	887	866	891	1008	590	715	774	—	—	1038
СЭ																		
χ	0,79	0,89	1,10	1,3	1,5	2,36	1,9	2,2	2,2	2,28	2,54	2,00	2,04	2,33	2,02	2,0	2,2	—

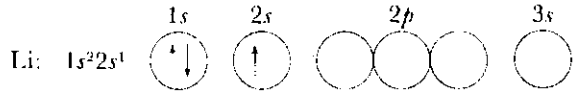
[a] ЭИ и СЭ выражены в килоджоулях на моль; значения электроотрицательности даны в шкале Полинга, согласно пересчету Олреда [*A. L. Allred*, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961)].

тронного атома

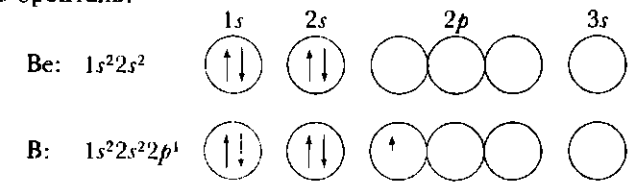
$$\text{ЭИ}_1 = -E_1 = \frac{Z^2 k}{n^2} = \frac{2^2 \cdot (1312\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{1^2} = 5248\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Однако экспериментальное значение ЭИ_1 для Не намного меньше, а именно 2372 кДж·моль$^{-1}$. Хотя сильное притяжение 1*s*-электрона к ядру Не с зарядом +2 частично компенсируется электрон-электронным отталкиванием, ЭИ_1 все же очень велика, и это показывает, насколько сильно связан каждый электрон в атоме Не.

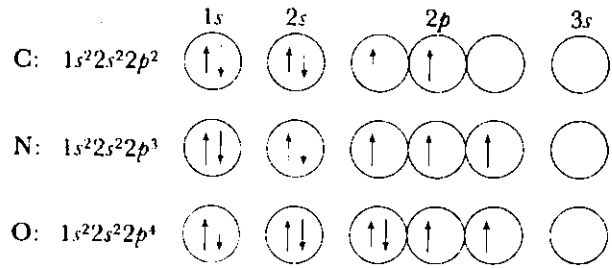
С лития, Li, начинается следующий период в периодической системе. Два электрона заполняют 1*s*-орбиталь, а третий электрон в атоме Li вынужден, согласно принципу запрета Паули, занимать следующую по возрастанию энергии орбиталь, т.е. 2*s*-орбиталь:

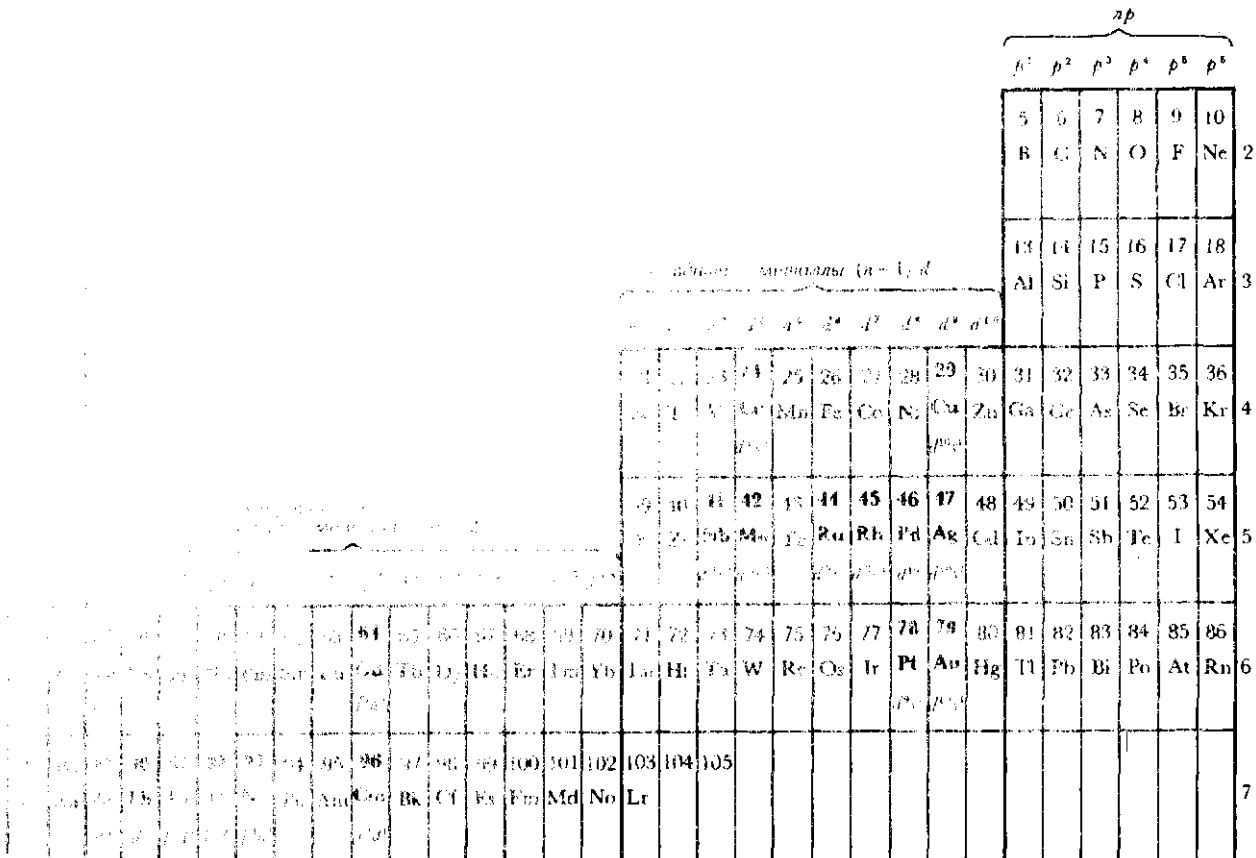


В атоме бериллия, Be, четвертый электрон заполняет 2*s*-орбиталь, а в атоме бора, B, пятый электрон должен занять следующую по возрастанию энергии 2*p*-орбиталь:

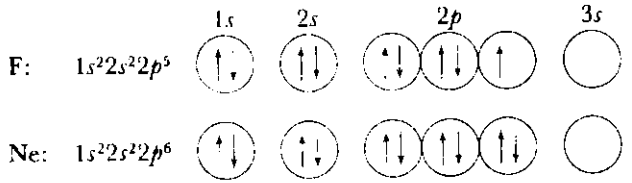


Первая энергия ионизации для B меньше, чем для Be, потому что самый внешний электрон бора находится на менее стабильной (энергетически более высокой) орбитали. В атоме углерода, C, на двух из трех 2*p*-орбиталей находится по одному электрону. В согласии с правилом Гунда, в атоме азота, N, три *p*-электрона расселены по трем 2*p*-орбиталям, вместо того чтобы два из них оказались спарены на одной орбитали. Четвертый 2*p*-электрон в атоме кислорода, O, удерживается менее прочно, чем первые три, из-за отталкивания с другим электроном, спаренным с ним на 2*p*-орбитали. Поэтому первая энергия ионизации O сравнительно мала.




np
p¹ p² p³ p⁴ p⁵ p⁶
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne 2
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar 3
(n − 1)d
d¹ d² d³ d⁵ d⁵ d⁶ d¹⁰
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr 4
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe 5
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn 6
105
102 No
103 Lr 7

Общая закономерность, наблюдаемая во втором периоде периодической системы, заключается в том, что каждый новый электрон в атоме следующего элемента удерживается более прочно из-за увеличивающегося заряда ядра. Поскольку остальные 2*s*- и 2*p*-электроны находятся приблизительно на таком же расстоянии от ядра, как и добавляемый электрон, он практически не экранируется ими от последовательно возрастающего положительного заряда ядра. Этот возрастающий заряд оказывает на появляющийся в атоме фтора, F, пятый 2*p*-электрон большее влияние, чем увеличившееся межэлектронное отталкивание. Поэтому пятый *p*-электрон в атоме F удерживается очень прочно и первая энергия ионизации снова возрастает. Наиболее устойчивая конфигурация образуется при появлении шестого 2*p*-электрона, завершающего оболочку с $n = 2$, в атоме благородного газа неона, Ne:



Заполненная оболочка из двух электронов с $n = 1$ часто обозначается символом *K*, а заполненная оболочка из восьми электронов с $n = 2$ обозначается символом *L*. Это позволяет кратко записать электронную конфигурацию атома Ne следующим образом:

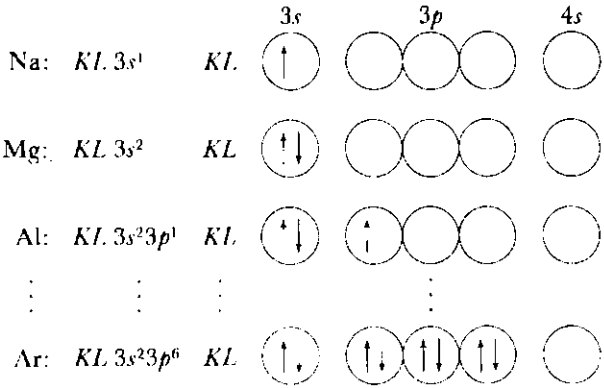
Ne: *KL*

Полная запись электронной конфигурации обычно дается только для атомов нескольких первых элементов. Она и не необходима, поскольку в химических реакциях принимают участие только внешние электроны атомов. Эти внешние электроны, имеющие для химии столь важное значение, называются **валентными электронами**. Роль валентных электронов атома

Рис. 9-3. «Сверхдлинная» форма периодической таблицы. Сверху над колонками указан последний электрон, добавляемый в процессе мысленного построения атомов. Элементы, электронное строение которых в основном состоянии отличается от идеализированной модели, указаны жирным шрифтом. У Gd, Cm, Cr, Mo, Cu, Ag и Au отклонение от идеализированной модели связано с особой устойчивостью полузаполненной (f^7, d^5) или полностью заполненной (d^{10}) оболочки. Другие отклонения обусловлены чрезвычайно малым различием в энергии орбиталей *d* и *s* либо *d* и *f*. Такие отклонения представляют для нас меньший интерес, чем общая закономерность построения атомов и возможность интерпретации на этой основе структуры периодической таблицы. В группе IIA над Be помещен He, поскольку во всех элементах этого семейства происходит окончательное заполнение *s*-орбитали вторым электроном. В обычных периодических таблицах He помещается над Ne, Ar и другими благородными газами, что указывает на полную завершенность валентной оболочки этих элементов.

обычно играют электроны на внешних s- и p-орбиталях, расположенных за заполненными оболочками. Например, в атоме Li два 1s-электрона прочно удерживаются ядром с зарядом +3. Подобно двум электронам в атоме He, они химически неактивны. Поэтому говорят, что Li имеет валентную электронную структуру $2s^1$. Подобным же образом можно записать валентную электронную структуру для других атомов: Be: $2s^2$; B: $2s^22p^1$; C: $2s^22p^2$; N: $2s^22p^3$; O: $2s^22p^4$ и F: $2s^22p^5$.

Процесс мысленного построения атомов для элементов третьего периода периодической системы осуществляется в полной аналогии с построением атомов элементов, находящихся во втором периоде. Каждый новый электрон оказывается связанным более прочно из-за увеличивающегося заряда ядра. Некоторые отклонения от этой простой зависимости наблюдаются только у алюминия, Al, и серы, S; эти аномалии объясняются заполнением 3s-орбиталей у предыдущего атома магния, Mg, и образованием полузаполненной оболочки 3p у предыдущего атома фосфора, P:



Самый внешний электрон в атоме каждого элемента третьего периода связан менее прочно, чем самый внешний электрон в атоме соответствующего элемента-аналога из предшествующего периода, потому что электроны с $n = 3$ находятся дальше от ядра, чем электроны с $n = 2$. Вследствие этого первая энергия ионизации для элементов третьего периода (с валентными электронами на уровне $n = 3$) оказывается меньше, чем у соответствующих элементов второго периода (с $n = 2$). Когда завершается заполнение 3s- и 3p-орбиталей, снова образуется чрезвычайно устойчивая электронная конфигурация благородного газа аргона, Ar.

В четвертом периоде, однако, мы сталкиваемся с неожиданными осложнениями. Вследствие того что 4s-орбиталь проникает ближе к ядру, чем 3d-орбиталь, процесс заселения орбиталей должен осуществляться с учетом того, что 4s-орбиталь имеет несколько более низкую энергию, чем 3d-орбиталь. Поэтому новые электроны в атомах калия, K, и кальция, Ca, поступают на 4s-орбиталь, а 3d-орбитали начинают заселяться только

с элемента скандия, Sc, и окончательно заполняются у цинка, Zn. Если сокращенно обозначить неизменную конфигурацию внутренних электронов этих элементов как $KL\ 3s^2 3p^6$, то их валентная электронная конфигурация может быть записана так:

K:	$3d^0 4s^1$	Mn:	$3d^5 4s^2$
Ca:	$3d^0 4s^2$	Fe:	$3d^6 4s^2$
Sc:	$3d^1 4s^2$	Co:	$3d^7 4s^2$
Ti:	$3d^2 4s^2$	Ni:	$3d^8 4s^2$
V:	$3d^3 4s^2$	Cu:	$3d^{10} 4s^1$
Cr:	$3d^5 4s^1$	Zn:	$3d^{10} 4s^2$

В указанной последовательности заселения орбиталей наблюдаются две аномалии. Полузаполненная (d^5) и полностью заполненная (d^{10}) конфигурации особенно устойчивы, поэтому атомы хрома, Cr, и меди, Cu, имеют только по одному 4*s*-электрону.

Пример 1

В основном состоянии хром имеет валентную структуру $3d^5 4s^1$. Предскажите электронную конфигурацию первого возбужденного (наименее высокого по энергии) состояния хрома.

Решение

Согласно принципу заполнения, основное состояние атома хрома должно иметь конфигурацию $3d^4 4s^2$, но в действительности из-за особой устойчивости полузаполненного набора орбиталей конфигурация $3d^5 4s^1$ оказывается несколько более низкой по энергии, чем конфигурация $3d^4 4s^2$. Поэтому последняя конфигурация и является первым возбужденным состоянием хрома.

Для тех элементов, конфигурация основного состояния которых отличается от предсказываемой принципом заполнения, последняя соответствует возбужденному состоянию с незначительно более высокой энергией, чем конфигурация основного состояния.

Хотя 4*s*-орбиталь проникает ближе к ядру, чем 3*d*-орбиталь, и, следовательно, имеет более низкий энергетический уровень, *большая часть* плотности вероятности для 4*s*-орбитали оказывается дальше от ядра, чем для 3*d*-орбитали. Электрон на 4*s*-орбитали оказывается в среднем дальше от ядра, чем 3*d*-электрон, но тем не менее 4*s*-электрон более устойчив, потому что он имеет небольшую, но не пренебрежимо малую вероятность проникать к ядру на более близкое расстояние. Для образования химической связи различие в энергии электронов на столь близко расположенных атомных уровнях не имеет такого большого значения, как различие в расстоянии электронов от их ядер. Поэтому 4*s*-электроны оказывают тем большее влияние на химические свойства атомов, чем сильнее погружены вовнутрь общего атомного электронного облака 3*d*-электроны. За исключением Cr и Cu, все элементы от Ca до Zn имеют одинаковую ва-

лентную электронную структуру: два 4*s*-электрона. Поэтому химические свойства этого семейства элементов изменяются менее быстро, чем в тех рядах элементов, в которых происходит последовательное возрастание числа *s*- или *p*-электронов. Этим и объясняется относительно небольшое изменение свойств в ряду переходных металлов.

После окончательного заполнения 3*d*-орбиталей начинается заселение электронами 4*p*-орбиталей; этот процесс ничем не нарушается и соответствует построению ряда типических элементов от галлия, Ga, с валентной структурой $3d^{10}4s^24p^1$ до благородного газа криптона, Kr, с конфигурацией $3d^{10}4s^24p^6$. Первая энергия ионизации, последовательно повышавшаяся при возрастании ядерного заряда в ряду переходных металлов, резко падает у Ga, где новый электрон поступает на менее устойчивую 4*p*-орбиталь.

В пятом периоде наблюдается такая же картина: сначала заполнение 5*s*-орбиталей, затем заполнение уровня с $n = 5$ прерывается заселением погруженных в общее атомное электронное облако 4*d*-орбиталей, которое соответствует построению второго ряда переходных металлов, и, наконец, заполнение 5*p*-орбиталей, завершающееся построением валентной структуры благородного газа ксенона, Xe: $4d^{10}5s^25p^6$. Общим свойством всех благородных газов является наличие у них заполненной внешней электронной оболочки s^2p^6. В этом и заключается причина упоминавшейся выше особой устойчивости восьмиэлектронных валентных оболочек (см. гл. 7). Запоздалое заполнение *d*-орбиталей (и *f*-орбиталей) обусловливает появление неодинаково длинных периодов в периодической системе: первый период содержит 2 элемента, второй включает 8 элементов, а третий тоже только 8, хотя мог бы содержать 18 элементов (на уровне с $n = 3$ размещается 18 электронов), затем следует четвертый период с 18 элементами, хотя он мог бы содержать 32 элемента (на уровне с $n = 4$ размещается 32 электрона).

Согласно диаграмме энергетических уровней, изображенной на рис. 9-2, 6*s*-орбиталь более устойчива, чем 5*d*-орбиталь, что не удивительно, поскольку аналогичное явление наблюдается в предыдущих периодах. Однако 4*f*-орбитали обычно также устойчивее, чем 5*d*-орбитали, хотя различие между ними по энергии невелико и имеются исключения. Идеализированная схема заселения орбиталей у элементов шестого периода такова: сначала происходит заселение 6*s*-орбитали у цезия, Cs, и бария, Ba, затем заселяются глубоко погруженные в общее атомное электронное облако 4*f*-орбитали у 14 внутренних переходных элементов от лантана, La, до иттербия, Yb. Как показано на рис. 9-3, имеются незначительные отклонения от этой схемы. Наиболее важным из них является то, что после Ba новый электрон у La поступает на 5*d*-орбиталь, а не на 4*f*-орбиталь. Поэтому лантан в сущности должен характеризоваться скорее как переходный, а не как внутренний переходный металл. Однако имеет больше смысла запомнить идеализированную схему заполнения, чем концентрировать внимание на отдельных исключениях из нее.

Химические свойства внутренних переходных металлов от церия, Ce,

до лютеция, Lu, изменяются гораздо меньше, чем свойства переходных металлов, поскольку последовательно добавляемые электроны поступают на глубоко погруженные в общее атомное электронное облако 4*f*-орбитали. После окончательного заполнения всех 4*f*-орбиталей начинается заселение 5*d*-орбиталей переходных металлов третьего ряда от гафния, Hf, до ртути, Hg. Затем следуют типические элементы от таллия, Tl, до радона, Rn, у которых заполняются 6*p*-орбитали.

Последний в периодической системе седьмой период начинается аналогично шестому периоду. Сначала у франция, Fr, и радия, Ra, происходит заполнение 7*s*-орбиталей, затем следуют внутренние переходные металлы от актиния, Ac, до нобелия, No (нерегулярное заполнение их *f*- и *d*-орбиталей показано на рис. 9-3), и, наконец, с лоуренсия, Lr, начинается четвертый ряд переходных металлов. У актиноидов наблюдается больше отклонений от идеализированной схемы заселения сначала *f*- и затем *d*-орбиталей, чем у лантаноидов (см. рис. 9-3), и поэтому первые несколько актиноидных элементов обнаруживают большее разнообразие химических свойств, чем соответствующие лантаноиды.

В заключение сформулируем общую идеализированную последовательность заполнения орбиталей в любом периоде.

1. У элементов *n*-го периода сначала происходит заполнение *s*-орбиталей, способных принять два электрона. Эти элементы образуют семейства щелочных металлов (группа IA) и щелочноземельных металлов (группа IIA) и относятся к **типическим** (непереходным) **элементам**.

2. После этого заполняются наиболее глубоко погруженные в атомное электронное облако $(n-2)f$-орбитали, если они имеются. Такие орбитали существуют только при $(n-2) > 3$, т.е. лишь в шестом и седьмом периодах. Соответствующие элементы обладают практически одинаковыми валентными электронными структурами и, следовательно, очень близкими химическими свойствами и относятся к **внутренним переходным металлам** (лантаноидам или актиноидам).

3. Затем происходит заполнение менее глубоко погруженных $(n-1)$ *d*-орбиталей, если они имеются. Такие орбитали существуют только при $(n-1) > 2$, т.е. в четвертом и высших периодах. Соответствующие элементы также обладают сходством друг с другом, но не настолько большим, как внутренние переходные металлы. Они называются **переходными металлами** (принадлежат к подгруппам Б).

4. В последнюю очередь заполняются три *np*-орбитали, что соответствует остальной части **типических элементов** (подгруппы IIIA – VIIA), причем каждый период завершается образованием валентной конфигурации s^2p^6 у **благородных газов**.

Теперь легче объяснить многие факты, изложенные в гл. 7. Структура периодической таблицы, с ее группами и периодами, может рассматриваться как проявление определенной последовательности энергетических уровней атомов (см. рис. 9-2). Элементы одной группы обладают сходными химическими свойствами потому, что они имеют одинаково запол-

ненные внешние s- и p-орбитали. Основное значение для химических свойств элементов имеют только их валентные s- и p-электроны. Замкнутые, инертные оболочки атомов благородных газов обладают полностью заполненными валентными конфигурациями s^2p^6. Механизм образования рядов переходных металлов и внутренних переходных металлов объясняется заполнением значительно погруженных внутрь атома d- или f-орбиталей. Поддаются объяснению закономерные изменения свойств элементов внутри периодов и групп, а также отдельные отклонения от этих закономерностей внутри периодов.

Сродство к электрону

Еще одним свойством атомов, которое сильно зависит от их орбитальной электронной конфигурации, является **сродство к электрону** (СЭ), представляющее собой изменение энергии, которым сопровождается присоединение электрона к изолированному атому с образованием отрицательного иона:

$$\text{Атом (г.)} + e^- \rightarrow \text{Отрицательный ион (г.)} + \text{Энергия (СЭ)}$$

Если присоединение к атому электрона с образованием отрицательного иона сопровождается выделением энергии, СЭ имеет положительное значение. Если этот процесс требует затраты энергии, СЭ отрицательно. (Известные значения сродства к электрону для некоторых элементов приведены в табл. 9-1.)

В каждом периоде стоящий у его конца галоген имеет самое большое сродство к электрону потому, что результирующий заряд ядра (с учетом влияния экранирующих электронов на более низких квантовых уровнях) для галогена оказывается больше, чем для любого другого элемента того же периода. Благородные газы имеют отрицательное сродство к электрону, поскольку в каждом атоме благородного газа указанный выше процесс требует размещения дополнительного электрона на следующем более высоком незанятом квантовом уровне. Таким образом, присоединяемый электрон оказывается не только значительно дальше от ядра, чем остальные электроны, но также в полной мере испытывает экранирующее действие всех имеющихся электронов.

Литий и натрий имеют умеренное сродство к электрону; сродство к электрону бериллия отрицательно, а у магния оно близко к нулю. В атомах Be и Mg валентная s-орбиталь полностью заполнена и присоединяемый электрон должен заселять расположенную выше по энергии p-орбиталь. Азот и фосфор имеют небольшое сродство к электрону, потому что присоединяемый электрон должен спариваться в этих атомах с одним из электронов на полузаполненных p-орбиталях.

Пример 2

Запишите орбитальные электронные конфигурации основного состояния Cl^+, Cl и Cl^-, а также их валентные электронные конфигурации.

Решение

Порядковый номер хлора 17. Следовательно, положительный ион Cl^+ имеет 16 электронов, у Cl 17 электронов, а Cl^- обладает 18 электронами. Орбитальные электронные конфигурации основного состояния этих частиц имеют следующий вид:

Cl^+: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ или $KL\ 3s^2 3p^4$
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ или $KL\ 3s^2 3p^5$
Cl^-: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ или $KL\ 3s^2 3p^6$

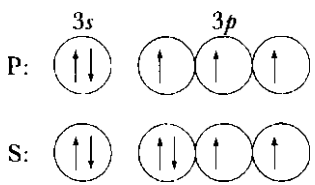
Валентные электронные конфигурации у Cl^+ $3s^2 3p^4$, у Cl $3s^2 3p^5$ и у Cl^- $3s^2 3p^6$.

Пример 3

Объясните различие между первой энергией ионизации фосфора, P (1063 кДж·моль$^{-1}$) и серы, S (1000 кДж·моль$^{-1}$), основываясь на сопоставлении валентных орбитальных электронных конфигураций атомов P и S.

Решение

Фосфор, P, имеет валентную конфигурацию $3s^2 3p^3$, а сера, S, обладает валентной конфигурацией $3s^2 3p^4$. У атома P, таким образом, имеется полузаполненная 3*p*-оболочка, тогда как у атома S дополнительный электрон вынужден спариваться с одним из уже имеющихся на 3*p*-орбиталях электроном



В результате дополнительного электрон-электронного отталкивания спаренных 3*p*-электронов в атоме S нормальная закономерность последовательного повышения первой энергии ионизации с ростом порядкового номера элемента в пределах периода нарушается, так что $ЭИ_1$ для P оказывается больше, чем $ЭИ_1$ для S. Этот факт иллюстрирует чрезвычайную устойчивость полузаполненной *p*-оболочки. После того как на полузаполненную оболочку начинают поступать новые электроны (после перехода от конфигурации p^3 к p^4), электрон-электронные отталкивания, связанные с добавлением пятого и шестого *p*-электронов в Cl и Ar, оказываются недостаточно сильными, чтобы преодолеть притяжение со стороны последовательно увеличивающегося положительного заряда ядра. Поэтому энергии ионизации S, Cl, и Ar возрастают в обычном порядке (S < Cl < Ar).

Пример 4

Укажите, какому состоянию основному, возбужденному или запрещенному (т.е. невозможному) – соответствуют следующие орбитальные электронные конфигурации: а) $1s^2 2s^2 2p^2 4s^1$; б) $1s^1 2s^2 2p^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^3$.

Решение

а) При наличии у атома семи электронов его основному состоянию должна соответствовать конфигурация $1s^2 2s^2 2p^3$. Если обсуждаемая частица представляет собой нейтральный атом, то это должен быть атом N (порядковый номер 7). Конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2 4s^1$ соответствует состоянию, в котором один $2p$-электрон возбужден на $4s$-орбиталь. Следовательно, указанная конфигурация отвечает возбужденному состоянию. б) Конфигурация $1s^1 2s^2 2p^1$ соответствует возбужденному состоянию (для четырехэлектронного атома или иона основное состояние должно иметь конфигурацию $1s^2 2s^2$; если обсуждаемая частица представляет собой нейтральный атом, то это должен быть атом Be). в) Конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$ соответствует основному состоянию (одной из следующих частиц: F^-, Ne, Na^+, Mg^{2+}). г) Конфигурация основного состояния атома или иона с 12 электронами имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (например, атом магния). В конфигурации $1s^2 2s^2 2p^5 3s^3$ на $3s$-орбиталь помещено три электрона, хотя она может принять только два (один со спином $s = +1/2$ и один со спином $s = -1/2$). Конфигурация с тремя $3s$-электронами противоречит принципу запрета Паули и, следовательно, не может существовать. Она соответствует запрещенному состоянию.

Пример 5

Сродство к электрону Si (138 кДж·моль$^{-1}$) намного больше, чем у P (75 кДж·моль$^{-1}$). Объясните причину этого, основываясь на сопоставлении валентных электронных конфигураций.

Решение

Валентные конфигурации Si: $3s^2 3p^2$, а P: $3s^2 3p^3$. Присоединение дополнительного электрона к атому Si даст ион Si^- с полузаполненной $3p$-оболочкой (Si^-: $3s^2 3p^3$); присоединение одного электрона к атому P приводит к нарушению полузаполненной $3p$-оболочки (P^-: $3s^2 3p^4$). Повышенная устойчивость полузаполненной p-оболочки у Si наряду с избыточным электрон-электронным отталкиванием у P^- объясняет причину того, что СЭ для Si больше, чем для P.

Ковалентная связь образуется между соединяющимися атомами, которые имеют валентные электроны с близкими или одинаковыми орбитальными энергиями. Например, два атома водорода объединяются ковалентной связью в молекулу H_2. Энергия, необходимая для разъединения двух связанных атомов, называется **энергией связи**. В молекуле H_2 энергия связи (соответствующая процессу $H_2 \rightarrow H + H$) составляет 432 кДж·моль$^{-1}$.

Два электрона, имеющиеся в молекуле H_2, равномерно распределены на двух $1s$-орбиталях связанных между собой атомов водорода. Это в какой-то мере позволяет каждому атому водорода приобрести устойчивую конфигурацию с полностью заполненной (замкнутой) оболочкой такого типа, как у атома гелия. На рис. 9-4 дано схематическое орбитальное изображение образования ковалентной связи в молекуле H_2 в результате обобществления атомами электронной пары.

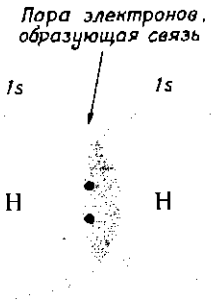


Рис. 9-4. Перекрывание 1*s*-орбиталей двух атомов водорода при образовании двухэлектронной ковалентной связи в молекуле H_2.

Ионная связь образуется между атомами с очень сильно отличающимися энергиями ионизации и сродством к электрону. При таких условиях один из двух атомов передает один или несколько валентных электронов своему партнеру. Например, атом Na настолько отличается по свойствам от атома Cl, что в NaCl атомы не в состоянии равномерно обобществлять между собой электроны. Атом Na имеет относительно небольшую $ЭИ_1$ (498 кДж·моль$^{-1}$) и малое СЭ (117 кДж·моль$^{-1}$). Поэтому в присутствии атома с большим СЭ он легко образует ион Na^+. Атом хлора имеет СЭ 356 кДж·моль$^{-1}$ и $ЭИ_1$ 1255 кДж·моль$^{-1}$. Он с трудом отдает свой электрон, но зато весьма склонен приобретать дополнительный электрон. В результате образуется двухатомная молекула NaCl с ионной связью, обладающая структурой Na^+Cl^-, в которой валентный 3*s*-электрон Na перешел на вакантную 3*p*-орбиталь Cl.

Атомные радиусы

Расстояние между ядрами двух связанных между собой атомов (например, в молекулах H_2 или Na^+Cl^-) называется **длиной связи**. В молекуле водорода длина связи равна 0,74 Å. Каждый атом водорода в H_2 может быть охарактеризован **атомным радиусом**: 0,37 Å. На рис. 9-5 схематически представлены размеры атомов и ионов некоторых типических элементов и указаны их средние радиусы; эти значения определены из экспериментально наблюдаемых длин связи во многих молекулах. Атомные радиусы в большинстве случаев сопоставлены с размером соответствующей замкнутой оболочки положительного или отрицательного иона элемента.

Рассматривая рис. 9-5, можно заметить, что в каждом периоде при перемещении слева направо происходит последовательное уменьшение атомных радиусов. Такое сжатие происходит потому, что хотя в каждом периоде на *s*- и *p*-орбиталях постепенно увеличивается число электронов, они недостаточно полно экранируют друг друга от последовательно увеличивающегося заряда ядра. Таким образом, возрастание положительного заряда ядра в конечном счете приводит к постепенному возрастанию его

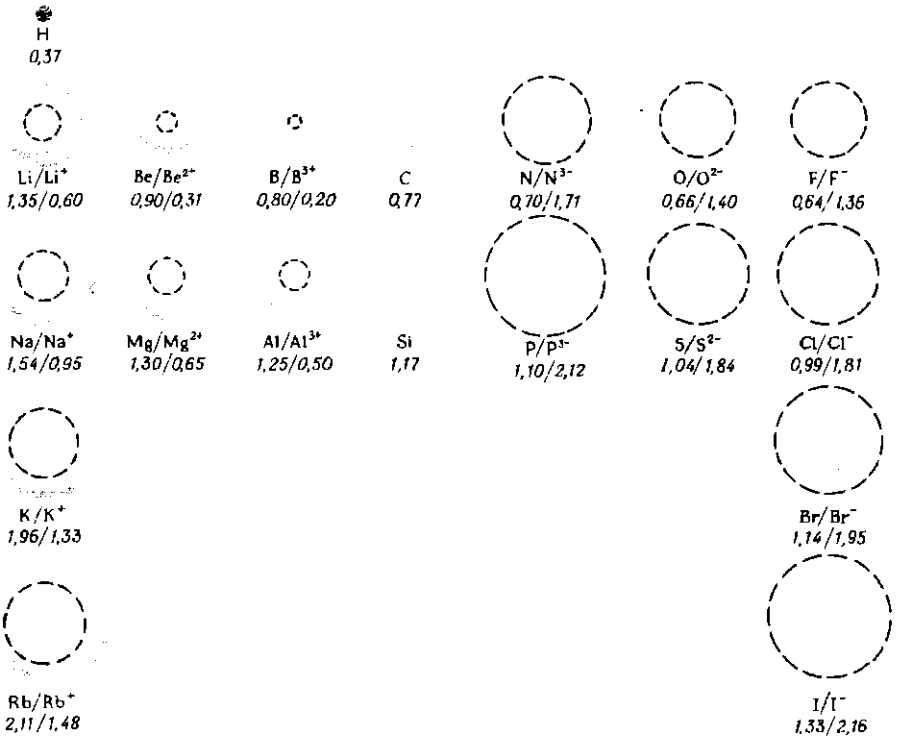


Рис. 9-5. Относительные атомные радиусы некоторых элементов в сопоставлении с радиусами соответствующих ионов, имеющих замкнутые оболочки. Все радиусы указаны в ангстремах. Объемные изображения относятся к атомам, а пунктирные окружности – к ионам. Обратите внимание, что положительные ионы меньше своих нейтральных атомов, а отрицательные ионы больше их. Объясните этот факт.

эффективного заряда, что и вызывает уменьшение эффективного атомного радиуса. Вот почему, например, атом Be меньше атома Li.

При переходе от H к Li происходит сильное возрастание эффективного атомного радиуса; согласно принципу Паули, третий электрон в атоме Li вынужден находиться на орбитали с большим главным квантовым числом, а именно на 2*s*-орбитали, имеющей намного больший эффективный радиус по сравнению с 1*s*-орбиталью H. На 2*s*- и 2*p*-орбитали может быть последовательно добавлено еще семь электронов. Несмотря на то что эти орбитали имеют приблизительно одинаковый радиус, добавляемые на них электроны неэффективно экранируют друг друга от возрастающего положительного заряда атомного ядра, и в результате происходят возрастание эффективного ядерного заряда и связанное с этим уменьшение атомного радиуса в ряду элементов от Li ($Z = 3$) до Ne ($Z = 10$). После Ne новые

электроны уже не могут размещаться на квантовом уровне с $n = 2$. Поэтому одиннадцатый электрон должен попасть на уровень с $n = 3$, точнее на 3s-орбиталь. Поскольку эффективный радиус валентных орбиталей с возрастающими значениями главного квантового числа $n = 1, 2, 3$ и т.д. последовательно увеличивается, в пределах каждой группы периодической системы наблюдается возрастание эффективного размера атомов с их порядковым номером.

Пример 6

Предскажите, в какой последовательности уменьшаются атомные радиусы S, Cl и Ar. Предскажите аналогичную последовательность для Ca^{2+}, Cl^-, Ar, K^+ и S^{2-}.

Решение

Атомные радиусы убывают в последовательности S > Cl > Ar, поскольку при переходе от S к Cl и от Cl к Ar заряд ядра возрастает на единицу. В пределах одного периода валентные электроны сильнее притягиваются к ядру с возросшим положительным зарядом, поэтому атомные радиусы соответственно уменьшаются. Для изоэлектронных (имеющих одинаковое число электронов) атомных и ионных частиц эффективные радиусы уменьшаются по мере возрастания заряда ядра (порядкового номера элемента), так как и в этом случае происходит последовательное увеличение притяжения электронов к ядру. Таким образом, указанные изоэлектронные частицы в порядке уменьшения эффективных радиусов располагаются в следующий ряд: $S^{2-} > Cl^- > Ar > K^+ > Ca^{2+}$.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

В большинстве случаев связи в молекулах имеют промежуточный характер между двумя предельными случаями ковалентным или ионным типами связи. Например, в молекуле HF связь не является ни чисто ковалентной, ни чисто ионной. Но насколько же неравномерно происходит обобществление электронов в молекуле HF? И какой атом в молекуле HF способен присваивать себе большую долю связывающих электронов, H или F? Чтобы ответить на второй вопрос и иметь возможность дать качественный ответ на первый вопрос, Лайнус Полинг (р. 1901 г.) в 1932 г. ввел понятие **электроотрицательности** элемента (обозначается греческой буквой «хи», χ); спустя два года Р. Малликен (р. 1896 г.) показал, что электроотрицательность можно связать с величиной, являющейся средним между сродством к электрону и энергией ионизации атома.

Полинг количественно оценил электроотрицательности элементов, сравнивая энергию связи между двумя несходными атомами AB со средним значением энергий связи в молекулах A_2 и B_2. Если бы в молекуле HF образовывалась ковалентная связь, как в молекулах F_2 и H_2, то можно было бы ожидать, что энергия связи в HF близка к среднему значению (скажем, к среднеарифметическому или среднегеометрическому значению) из энергий связи в молекулах H_2 и F_2. Однако в молекулах, подобных HF, прочность связи оказывается больше, чем предсказываемая на основании

такого усреднения. Энергия связи в HF 565 кДж · моль $^{-1}$, тогда как энергии связи в H_2 и F_2 равны соответственно 432 и 139 кДж · моль $^{-1}$. Среднее геометрическое из двух последних значений составляет $(139 \cdot 432)^{1/2} = 245$ кДж · моль $^{-1}$, что намного меньше, чем наблюдаемая энергия связи в HF. Эта «избыточная» энергия связи (обозначаемая символом Δ) приписывается **частично ионному характеру связи** в молекуле AB, который обусловлен различием электроотрицательностей у атомов A и B. Разность электроотрицательностей у атомов A и B может быть определена при помощи эмпирического соотношения

$$\chi_A - \chi_B = 0{,}102\,\Delta^{1/2} \qquad (9\text{-}1)$$

в котором χ_A и χ_B электроотрицательности атомов A и B, а Δ – избыточная энергия связи в килоджоулях на моль. Избыточная энергия связи вычисляется по уравнению

$$\Delta = ЭД_{AB} - [(ЭД_{A_2})(ЭД_{B_2})]^{1/2}$$

где ЭД – энергия диссоциации соответствующей связи.

В уравнении (9-1) используется квадратный корень из Δ, поскольку таким образом удается получить более согласованный набор значений электроотрицательностей элементов. В связи с тем что уравнение (9-1) дает возможность устанавливать лишь разности электроотрицательностей элементов, какому-то одному элементу следует приписать условное значение электроотрицательности, после чего нетрудно вычислить значения электроотрицательности для других элементов. В одной из наиболее распространенных шкал электроотрицательностей самому электроотрицательному элементу – фтору – приписывается значение $\chi_F = 3{,}98$. (Значения электроотрицательности элементов периодической системы, основанные на таком выборе точки ее отсчета, приведены в табл. 9-1.)

Электроотрицательность является мерой способности атома притягивать к себе электроны, обобществляемые при образовании связи с другим атомом. Пользуясь данными, приведенными в табл. 9-1, можно предсказать, что связь в молекуле CsF будет ионной, а в молекуле CH_4 – ковалентной. Характер связи в молекуле HF должен быть промежуточным между предельными случаями CsF и CH_4. Связывающие электроны в молекуле HF «оттягиваются» по направлению к атому F, вследствие того что его электроотрицательность больше. Связь в HF имеет частично ионный характер, что схематически отображается структурой $H^{\delta+}F^{\delta-}$ (где $\delta+$ и $\delta-$ соответствуют дробным зарядам, меньшим 1). Вообще говоря, связи между атомами имеют различную степень ионного характера, или различную **степень ионности**, зависящую от разности их электроотрицательностей*.

---

* При разности электроотрицательностей больше 2,0 связь может считаться ионной; при разности 0,4 2,0 возникает ковалентная связь с частично ионным характером, и при разности меньше 0,4 связь считается чисто ковалентной.

Пример 7

Пользуясь значениями электроотрицательности, предскажите, имеет ли связь в а) CaO, б) HI, в) SiH, г) Br_2 и д) ICl чисто ковалентный, чисто ионный или частично ионный характер. В случае чисто ионной и частично ионной связей укажите ожидаемое распределение зарядов.

Решение

а) Разность электроотрицательностей Ca (1,00) и O (3,44) велика ($\chi_O - \chi_{Ca} = 2,44$), следовательно, связь в CaO имеет чисто ионный характер и может описываться структурой $Ca^{2+}O^{2-}$. б) Для HI $\chi_I - \chi_H = 0,46$; связь в этом соединении ковалентная с небольшой степенью ионности, что может быть выражено структурой $H^{\delta+}I^{\delta-}$. в) Для SiH $\chi_H - \chi_{Si} = 0,30$, связь ковалентная с очень небольшой степенью ионности, распределение зарядов описывается структурой $Si^{\delta+}H^{\delta-}$. Ионный характер связи в этом случае настолько мал, что принято считать связь SiH чисто ковалентной. г) В молекуле Br_2 $\Delta\chi$ равно нулю: связь чисто ковалентная. д) В ICl $\chi_{Cl} - \chi_I = 0,50$; связь в этом случае ковалентная с небольшой степенью ионности, что описывается структурой $I^{\delta+} + Cl^{\delta-}$.

Пример 8

Вычислите электроотрицательность брома в шкале Полинга, исходя из того, что $\chi_H = 2,20$, и пользуясь следующими значениями энергий связи (взятыми из табл. 12-2 и 12-4): H_2 432 кДж·моль$^{-1}$, Br 190 кДж·моль$^{-1}$ и HBr 362 кДж·моль$^{-1}$.

Решение

Воспользуемся уравнением (9-1)

$$\chi_A - \chi_B = 0,102\,\Delta^{1/2}$$

и выражением для Δ

$$\Delta = ЭД_{AB} - [(ЭД_{A_2})(ЭД_{B_2})]^{1/2}$$

Вычислим величину Δ для HBr:

$$\Delta = ЭД_{HBr} - [(ЭД)_{H_2}(ЭД)_{Br_2}] = 362 - [(432)(190)]^{1/2} = 362 - 286 = 76\ \text{кДж·моль}^{-1}$$

Следовательно, $\chi_{Br} - \chi_H = 0,102(76)^{1/2} = 0,102 \cdot 8,7 = 0,89$. Таким образом,

$$\chi_{Br} - \chi_H = 0,89, \text{ а следовательно,}$$
$$\chi_{Br} = \chi_H + 0,89 = 2,20 + 0,89 = 3,09$$

Полученное значение $\chi_{Br} = 3,09$ несколько отличается от принятого значения $\chi_{Br} = 2,96$, указанного в табл. 9-1. Это различие объясняется тем, что в таблице приведены усредненные результаты многочисленных расчетов подобного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы начали добавляя по одному электрону на атомные орбитали (в последовательности 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p* и т. д.) в соответствии с **принципом запрета Паули** (в атоме не может быть двух электронов с одинаковым

набором всех четырех квантовых чисел) и **правилом Гунда** (на орбиталях с одинаковой энергией электроны по возможности расселяются поодиночке), можно описать орбитальное электронное строение всех атомов в их основном состоянии (этот мысленный процесс называется **принципом заполнения**). Устойчивые восьмиэлектронные оболочки, на которые химики обратили внимание еще до квантовомеханического описания строения атома, представляют собой набор из восьми электронов на самых внешних *s*-, p_x-, p_y- и p_z-орбиталях. Своеобразное строение периодической таблицы обусловлено последовательностью энергетических уровней атомов и задержкой в заселении *d*- и *f*-орбиталей. При заселении электронами *s*- и *p*-валентных орбиталей в каждом *n*-м периоде образуются **типические элементы**. Они принадлежат к группам IA (щелочные металлы; s^1), IIA (щелочноземельные металлы; s^2), IIIA (семейство бора; s^2p^1), IVA (семейство углерода; s^2p^2), VA (семейство азота; s^2p^3), VIA (семейство кислорода; s^2p^4) и VIIA (семейство галогенов; s^2p^5). Элементы, атомы которых имеют замкнутую оболочку с конфигурацией s^2p^6, называются **благородными газами**.

Самые внешние *s*- и *p*-электроны ответственны за важнейшие химические свойства атомов; в случае типических элементов они называются **валентными электронами**. Орбитали *d*- и *f*-типа глубже погружены в общее электронное облако атома. Заселение этих орбиталей в атомах **переходных металлов** и **внутренних переходных металлов** (лантаноидов и актиноидов) оказывает меньшее влияние на химические свойства. Все же *d*-электроны определенным образом влияют на химические свойства переходных металлов, и в таких элементах валентными считаются электроны на внешних *d*-, *s*- и *p*-орбиталях.

В каждом периоде периодической таблицы наблюдается общая тенденция к возрастанию энергии ионизации с увеличением порядкового номера элемента. Сродство к электрону оказывается наибольшим у кислорода и галогенов. Атомы с устойчивыми орбитальными конфигурациями (s^2, s^2p^3, s^2p^6) имеют очень небольшое (часто отрицательное) сродство к электрону. Расстояние между ядрами двух связанных атомов называется **длиной связи**. **Атомный радиус** водорода H равен половине длины связи в молекуле H_2. В каждом периоде периодической таблицы наблюдается в общем закономерное уменьшение атомного радиуса с ростом порядкового номера элемента. **Электроотрицательность** представляет собой меру притяжения атомом электронов, участвующих в образовании связи с другим атомом. При соединении атомов с сильно отличающейся электроотрицательностью происходит перенос электронов и возникает **ионная связь**; атомы с приблизительно одинаковой электроотрицательностью обобществляют электроны, участвующие в образовании **ковалентной связи**. Между атомами типа H и F с умеренной разностью электроотрицательностей образуется связь с **частично ионным характером**.

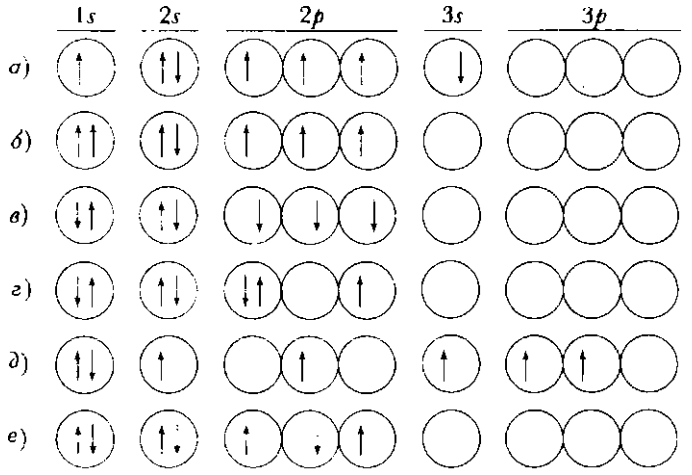
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем состоит принцип запрета Паули и как он позволяет строить модели электронных конфигураций различных атомов?
2. Как выглядела бы периодическая таблица, если бы не надо было считаться с принципом Паули?
3. В чем заключается правило Гунда и какую роль оно играет при определении электронных конфигураций атомов? Каково физическое обоснование правила Гунда?
4. Почему в атоме водорода орбитали 4*s*, 4*p*, 4*d* и 4*f* имеют одинаковую энергию и почему у них различная энергия в многоэлектронных атомах?
5. Что представляет собой экранирование электронов в атоме?
6. Почему первая энергия ионизации S меньше, чем у P?
7. Почему первая энергия ионизации Th меньше, чем у Hg?
8. Чем подтверждается правильность указанной на рис. 9-2 последовательности расположения энергетических уровней?
9. Почему химические свойства переходных металлов изменяются в меньшей степени, чем у типических (непереходных) элементов?
10. Какие элементы относятся к внутренним переходным металлам и как их положение в периодической системе объясняется электронной конфигурацией этих элементов?
11. Почему сродство к электрону, постепенно увеличивающееся при переходе от N к O и F, внезапно уменьшается у Ne?
12. Какие ионы называют изоэлектронными? Чем объяснить уменьшение радиусов изоэлектронных ионов в ряду As^{3-}, Se^{2-}, Br^{-}, Rb^{+}, Sr^{2+} и Y^{3+}?
13. Чем объяснить уменьшение радиусов нейтральных атомов в ряду K, Ca, Sc, Ti?
14. Каким образом электроотрицательность связана с первой энергией ионизации и сродством к электрону? Как она связана с энергиями связи молекул?
15. В какой части периодической системы находятся элементы с наибольшей электроотрицательностью? У какого элемента наименьшая электроотрицательность?
16. Ионной или ковалентной должна быть связь в хлориде рубидия? Объясните ответ. Какой характер имеет связь в хлориде осмия и в хлориде иридия? На чем основаны ваши предсказания?
17. Рассмотрим возбужденный атом H, в котором электрон находится на 3*s*-орбитали. Для удаления такого электрона требуется энергия 146 кДж·моль$^{-1}$. Однако для удаления 3*s*-электрона из атома натрия необходимо 498 кДж·моль$^{-1}$. Объясните причину различия этих двух величин.
18. Объясните, почему вторая энергия ионизации Mg больше его первой энергии ионизации, но не столь велика, как вторая энергия ионизации Na.

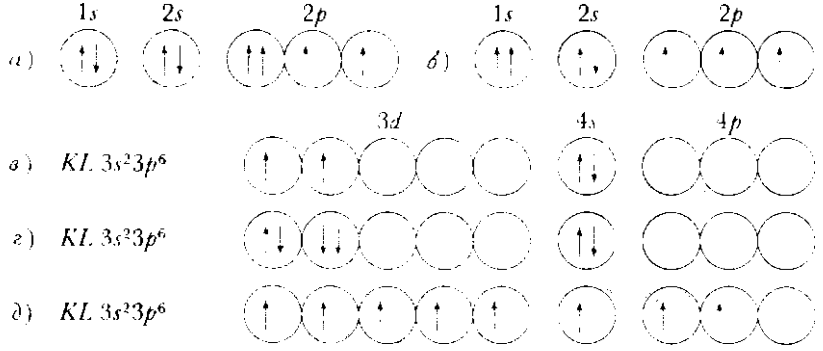
19. Какой из перечисленных атомов имеет минимальную первую энергию ионизации: Li, F, Cs или Xe? Почему?
20. Какой атом имеет наибольшее сродство к электрону: Cl, I, O или Na? Объясните ответ.
21. Какое из указанных соединений водорода является наиболее ионным: LiH, CsH, FH или IH? В каком из этих соединений H имеет наибольший положительный заряд? В каком из них он имеет наибольший отрицательный заряд?
22. Объясните, почему сродство к электрону у Si и у S больше, чем у P?
23. Предскажите относительные эффективные радиусы частиц H^-, He и Li^+. Объясните ответ.
24. Какой элемент имеет бо́льшую электроотрицательность, Br или Cl? Является ли связь в CBr_4 более ионной или более ковалентной, чем в CCl_4?
25. В какой последовательности возрастает первая энергия ионизации у атомов C, N, O и F? В какой последовательности возрастает у них сродство к электрону? В какой последовательности увеличивается их электроотрицательность? Какова последовательность уменьшения атомных радиусов этих элементов? Объясните найденные вами закономерности.

Орбитальные конфигурации

1. Опишите орбитальную электронную структуру основного состояния а) атома кальция ($Z = 20$) и б) иона Mg^{2+} ($Z = 12$).
2. Опишите орбитальную электронную структуру основного состояния следующих атомов и ионов и по возможности проиллюстрируйте действие правила Гунда: P ($Z = 15$); Na ($Z = 11$); As ($Z = 33$); C^+ ($Z = 6$); O^+ ($Z = 8$).
3. Определите число неспаренных электронов в основном состоянии следующих атомов: C ($Z = 6$); F ($Z = 9$); Ne ($Z = 10$).
4. Запишите электронные конфигурации основного состояния для следующих атомов или ионов: а) As; б) Co^{2+}; в) Cu; г) S^{2-}; д) Kr; е) C; ж) W; з) H^+; и) H^-; к) Cl^-.
5. Запишите электронные конфигурации основного состояния атомов $^{18}_{8}O$ и $^{16}_{8}O$.
6. Ниже записаны различные электронные конфигурации атома азота N ($Z = 7$). Укажите, какие из этих конфигураций соответствуют возбужденному основному или запрещенному (недопустимому) состоянию.



7. Какие из указанных ниже конфигураций соответствуют основному состоянию, какие – возбужденному, а какие вообще невозможны (запрещены)? По какой причине запрещены отдельные конфигурации? Какие нейтральные атомы могут обладать теми из указанных ниже конфигураций, которые являются разрешенными?



8. Ниже перечислены электронные конфигурации десяти различных атомов. В каждом случае укажите, относится ли указанная конфигурация к нейтральному атому, его положительному иону (катиону) или отрицательному иону (аниону). Кроме того, укажите, соответствует ли записанная конфигурация основному, возбужденному или запрещенному состоянию.

а) $_3$Li $1s^2 2p^1$

б) $_1$H $1s^2$

в) $_{16}$S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

г) $_6$C $1s^2 2s^2 2p^1 2d^1$

д) $_{10}$Ne $1s^2 2s^1 2p^7$

е) $_7$N $1s^2 2s^1 2p^3$

ж) $_9$F $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$

з) $_2$He $1p^1$

и) $_{21}$Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

к) $_8$O $1s^2 2s^2 2p^3$

9. Запишите электронные конфигурации основного состояния атомов Li, Lu, La и Lr, а также ионов Li^+, Lu^{3+}, La^{3+} и Lr^{3+}.

Порядковые номера элементов

10. Если бы орбитальные энергетические уровни располагались в порядке 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*, 5*s*, 5*p* и т. д. и если бы устойчивые элементы, которые мы называем «благородными газами», соответствовали окончательному заполнению всех орбитальных уровней с данным значением *n*, какие порядковые номера имели бы благородные газы? Сравните полученный ответ с истинными порядковыми номерами благородных газов.
11. Предположим, что в какой-то другой Вселенной обнаружено вещество, состоящее из атомов, «электроны» которых подчиняются следующим ограничениям на квантовые числа:

$$n > 0$$

$$l = 0, 1, \ldots, (n-1)$$

$$m = +1 \text{ или } -1$$

$$s = +\tfrac{1}{2}$$

Допустим, что к этим атомам применимы обычные правила заселения уровней (орбиталей). Какие порядковые номера имеют в такой Вселенной первые два «благородных газа»?

Свойства атомов

12. В табл. 9-1 не приведены значения энергии ионизации полония, Po, и астата, At, поскольку эти элементы не получены в достаточных количествах, чтобы можно было точно измерить их энергии ионизации. Пользуясь приведенными в табл. 9-1 данными для других элементов, оцените значения ЭИ для Po и At.
13. Запишите электронную конфигурацию основного состояния для следующих частиц: F^-, Na^+, Ne, O^{2-} и N^{3-}. Что можно сказать об относительных размерах этих частиц?

14. Какой из каждых двух указанных ниже атомов имеет большее сродство к электрону: а) Cu или Zn; б) K или Ca; в) S или Cl; г) H или Li; д) As или Ge?
15. Атомы еще не открытых «сверхпереходных» элементов, начиная с $Z = 121$, должны иметь электроны на $5g$-орбиталях.
    а) Сколько элементов должно принадлежать к семейству сверхпереходных металлов?
    б) Какие из элементов в этом семействе должны иметь конфигурацию с семью неспаренными электронами?
    в) Каково максимальное число неспаренных электронов у атомов сверхпереходных металлов? Имеется ли у реально существующих элементов такое большое число неспаренных электронов?
    г) Чему равна энергия ионизации электрона на $5g$-орбитали атома водорода? Больше или меньше она должна быть по сравнению с предполагаемым значением ЭИ для $5g$-электрона у сверхпереходных элементов? Кратко объясните ответ.
    д) В атоме водорода орбитали $5s$, $5p$, $5d$, $5f$ и $5g$ имеют одинаковую энергию. Верно ли то же самое для сверхпереходных элементов? Если нет, то в какой последовательности должны располагаться разные подуровни с $n = 5$? Кратко поясните ответ.

Электроотрицательность

16. Вычислите электроотрицательность атома Cl. Воспользуйтесь тем, что $\chi_H = 2{,}20$, и найдите необходимые энергии связи в табл. 12-2 и 12-4.
17. Согласно первому простому определению Малликена, электроотрицательность элемента полагалась пропорциональной сумме его первой энергии ионизации и сродства к электрону. Вычисленные таким образом электроотрицательности не вполне согласуются с численными значениями, приведенными в табл. 9-1, поскольку указанные там же значения энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности вычислены различными исследователями и разными методами. Тем не менее наблюдается приблизительная пропорциональность между указанными выше величинами. Воспользовавшись данными табл. 9-1, постройте график зависимости суммы энергии ионизации и сродства к электрону от электроотрицательности элементов для второго и третьего периодов. а) Проведите наилучшим способом прямую линию, проходящую через нанесенные на график точки и начало отсчета. б) Воспользуйтесь построенным графиком для оценки электроотрицательности Ne. Если бы существовала связь Ne—F, ионной или ковалентной она должна была оказаться? в) При помощи построенного вами графика оцените сродство к электрону для элементов пятого периода от рубидия, Rb, до индия, In. Постройте график зависимости сродства к электрону этих элементов от их порядкового номера. Объясните общую закономерность изменения сродства к электрону у переходных металлов пятого периода и аномальное поведение этого

свойства при переходе от Ag к Cd и In, основываясь на электронной конфигурации атомов.

18. Вычислите электроотрицательность водорода, исходя из того, что $\chi_F = 3{,}98$. Необходимые энергии связи можно найти в табл. 12-2 и 12-4. Полученная вами величина будет несколько отличаться от приведенной в табл. 9-1, так как в ней дано значение, усредненное по многим разностям электроотрицательностей [см. уравнение (9-1)].

1. *Gray H.B.*, Chemical Bonds, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1973.
2. *Rich R.L.*, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1965.
3. *Sanderson R.T.*, Chemical Periodicity, Van Nostrand Reinhold, New York, 1960.
4. *Sisler H.H.*, Electronic Structure, Properties and Periodic Law, Van Nostrand Reinhold, New York, 1963.

ГЛАВА

10

Окислительно-восстановительные и химические свойства элементов

Электрон завоевал физику, и многие почти слепо поклоняются новому идолу.

Анри Пуанкаре (1907)

Важнейшие понятия

10-1. Степени окисления. Периодичность изменения степеней окисления элементов.
10-2. Окислительно-восстановительные реакции. Состояние окисления. Окислители и восстановители. Диспропорционирование.
10-3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод учета изменений степеней окисления. Метод составления полуреакций.
10-4. Окислительно-восстановительное титрование. Эквиваленты. Молярность и нормальность растворов.
10-5. Окислительные и восстановительные потенциалы.
10-6. Химические свойства элементов. Щелочные металлы. Щелочноземельные металлы, амфотерные свойства.
10-7. Переходные металлы. Лантаноидное сжатие. Комплексные ионы переходных металлов.
10-8. Лантаноиды и актиноиды.
10-9. Типические (непереходные) элементы.

В предыдущих главах было показано, что энергии ионизации, сродство к электрону и электроотрицательности атомов всех элементов удается объяснить на основе рассмотрения орбитальной электронной структуры атомов. Теперь попытаемся связать электронное строение атомов с химическими свойствами элементов и их соединений. Начнем с обсуждения (и составления уравнений) реакций, в которых одни реагенты теряют, а другие приобретают электроны (**окислительно-восстановительные реакции**). За-

тем перейдем к систематическому изучению свойств элементов и их соединений, обратив основное внимание на химию окислительно-восстановительных реакций металлических элементов.

Чтобы облегчить обсуждение химии окислительно-восстановительных явлений, припишем каждому атому в молекуле или комплексном ионе **степень окисления** согласно следующим правилам:

1. Степень окисления атома любого элемента в свободном (несвязанном) состоянии равна нулю; так, атомы в молекулах H_2, O_2, Fe, Cl_2 и Na имеют нулевую степень окисления.

2. Степень окисления любого простого одноатомного иона равна его заряду; например, степень окисления Na^+ $+1$, Ca^{2+} $+2$, а Cl^- -1.

3. Степень окисления водорода в любом неионном соединении равна $+1$. Это правило применимо к подавляющему большинству соединений водорода, таких, как H_2O, NH_3 или CH_4. Для ионных гидридов металлов, например NaH, степень окисления водорода -1.

4. Степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи O—O. Так, степень окисления кислорода равна -2 в H_2O, H_2SO_4, NO, CO_2 и CH_3OH, но в пероксиде водорода, H_2O_2, она равна -1. (Другим исключением из правила, согласно которому кислород имеет степень окисления -2, является OF_2, где она $+2$ для кислорода и -1 для фтора.)

5. В соединениях неметаллов, *не включающих* водород и кислород, неметалл с *большей* электроотрицательностью считается отрицательно заряженным. Степень окисления такого неметалла полагается равной заряду его наиболее распространенного отрицательного иона. Например, в CCl_4 степень окисления хлора -1, а углерода $+4$. В CH_4 степень окисления водорода $+1$, а углерода -4. В SF_6 степень окисления фтора -1, а серы $+6$, но в CS_2 степень окисления серы -2, а степень окисления углерода $+4$. В молекулах типа N_4S_4 с ковалентными связями (где соединяющиеся атомы имеют близкие или совпадающие электроотрицательности) понятие степени окисления теряет смысл.

6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в формуле нейтрального соединения должна быть равна нулю. Следовательно, в NH_4Cl сумма степеней окисления всех атомов водорода составляет $4\cdot(+1)$, а степень окисления хлора -1, поэтому степень окисления N должна быть равна -3.

7. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в комплексном ионе должна быть равна его общему заряду. Так, в ионе NH_4^+ степень окисления N должна быть -3 и, следовательно, $-3+4=+1$. Поскольку в ионе SO_4^{-2} сумма степеней окисления четырех атомов кислорода равна -8, сера должна иметь степень окисления, равную $+6$, чтобы полный заряд иона оказался равным -2.

8. В химических реакциях должно выполняться *правило сохранения алгебраической суммы степеней окисления всех атомов.* Именно это правило делает понятие степени окисления столь важным в современной химии. Если в ходе химической реакции степень окисления атома повышается, говорят, что он **окисляется**, если же степень окисления атома понижается, говорят, что он **восстанавливается**. В полном уравнении химической реакции *окислительные и восстановительные процессы должны точно компенсировать друг друга.*

Пример 1

Какова степень окисления каждого атома в NF_3?

Решение

В периодической таблице фтор находится правее азота. Поэтому атом фтора в соединении рассматривается как отрицательно заряженный. Фтору приписывается степень окисления -1, соответствующая иону F^-. Поскольку в молекуле NF_3 имеются три атома фтора, каждый со степенью окисления -1, азот должен иметь степень окисления $+3$, чтобы сумма степеней окисления всех атомов молекулы равнялась нулю.

Пример 2

Какова степень окисления молибдена, Mo, в молибдат-ионе, MoO_4^{2-} ?

Решение

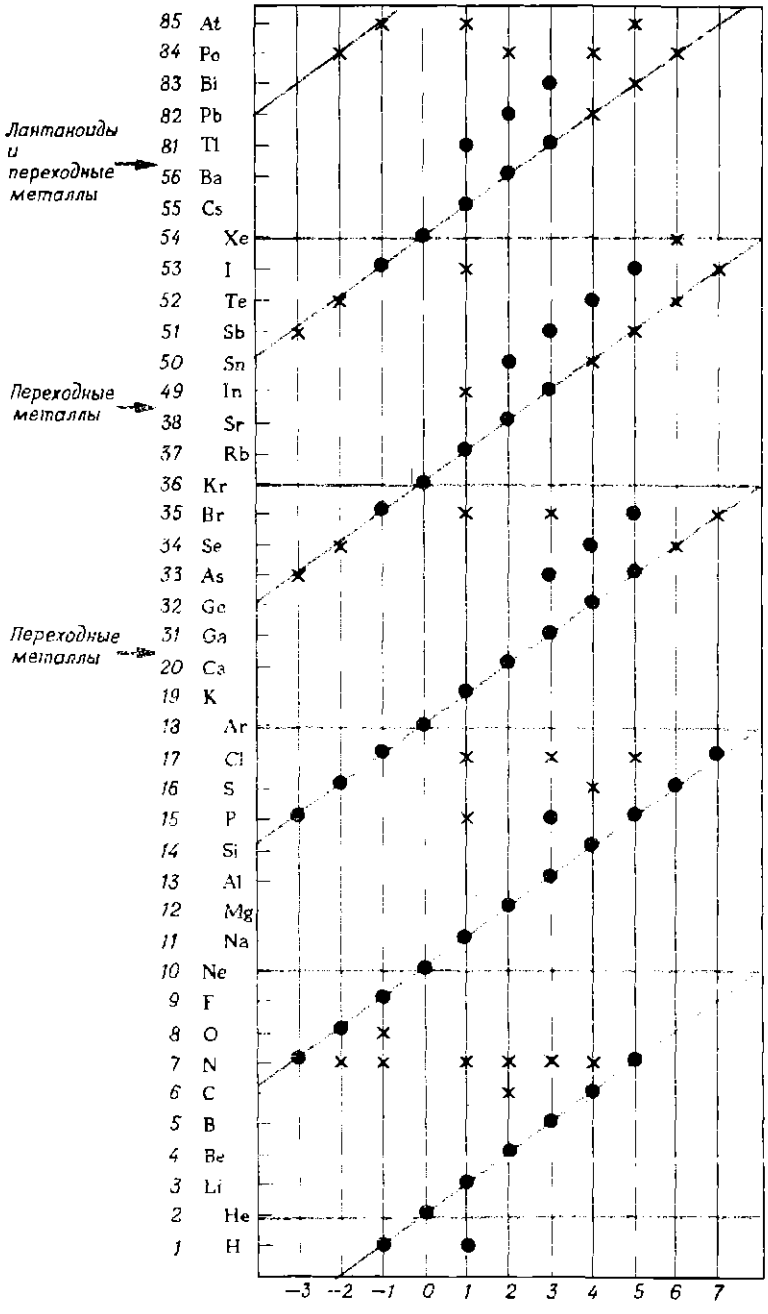
Поскольку степень окисления каждого атома кислорода равна -2, атом Mo должен иметь степень окисления $+6$, чтобы сумма $1Mo(+6) + 4O(-2)$ была равна общему заряду иона -2.

Периодическая зависимость степеней окисления

Пользуясь изложенными выше правилами, можно вычислить степени окисления атомов в большинстве молекул и комплексных ионов. При этом оказывается, что каждому элементу присущи характерные для него степени окисления, которые связаны с его положением в периодической системе. На рис. 10-1 показано изменение степеней окисления типических (непереходных) элементов с повышением их порядкового номера. *Высшая* степень окисления этих элементов в каждом периоде обычно возрастает от $+1$ до $+7$.

Непереходные металлы. Металлы групп I–III периодической системы образуют положительные ионы, число элементарных зарядов которых равно номеру группы элемента; таким образом, степень окисления непереходных металлов совпадает с номером их группы.

Неметаллы. У неметаллов часто обнаруживаются по две характерные степени окисления. Их низшая степень окисления обычно равна $-(8 - НГ)$, где НГ – номер группы элемента; таким образом, каждый атом может соединяться с $(8 - НГ)$ атомами водорода. Например, один


Лантаноиды и переходные металлы
Переходные металлы
Переходные металлы
85 At
84 Po
83 Bi
82 Pb
81 Tl
56 Ba
55 Cs
54 Xe
53 I
52 Te
51 Sb
50 Sn
49 In
38 Sr
37 Rb
36 Kr
35 Br
34 Se
33 As
32 Ge
31 Ga
20 Ca
19 K
18 Ar
17 Cl
16 S
15 P
14 Si
13 Al
12 Mg
11 Na
10 Ne
9 F
8 O
7 N
6 C
5 B
4 Be
3 Li
2 He
1 H
−3 −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7

атом серы (группа VI) соединяется с двумя атомами водорода, поскольку сера имеет степень окисления -2. Высшая степень окисления неметаллов обычно равна $+$НГ, особенно в соединениях с кислородом. В качестве примеров можно привести SO_3 и H_2SO_4, где степень окисления серы равна $+6$. Большинство неметаллов, кроме этого, обладает также промежуточными степенями окисления (табл. 10-1).

Переходные металлы. У переходных металлов степени окисления подчиняются закономерностям, которые можно проследить при рассмотрении табл. 10-2. Первые члены рядов переходных металлов обнаруживают высшие степени окисления последовательно возрастающей величины вплоть до $+7$ у марганца, что соответствует номерам групп элементов. После этого высшая степень окисления обычно снова уменьшается на единицу для каждого следующего элемента второй половины ряда переходных металлов.

Внутренние переходные металлы. Лантаноиды и актиноиды образуют ряды переходных металлов иного типа, в которых соседние элементы обладают очень сходными свойствами. Для всех лантаноидов и актиноидов в их соединениях обычно проявляется степень окисления $+3$. Однако возможны и другие степени окисления, которые иногда являются более характерными для отдельных элементов (например, Eu^{2+}, Ce^{4+} и U^{6+}).

10.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Об атоме с определенной степенью окисления часто говорят, что он находится в соответствующем «состоянии окисления»; так, в H_2O атом водорода находится в состоянии окисления $+1$, а атомы кислорода - в состоянии окисления -2. Реакции, в которых происходит изменение состояний окисления участвующих атомов, называются **окислительно-восстановительными реакциями**. Если степень окисления атома повышается, считают, что он окисляется, а если степень окисления атома понижается, считают, что он восстанавливается. Вещества, содержащие атом или атомы, степени окисления которых в ходе реакции повышаются, называются *восстановителями*, вещества, содержащие атом или атомы, степень окисления которых в ходе реакции понижается, называются *окислителями*. В табл. 10-3 перечислены некоторые распространенные окислители и восстановители. Приобретение электронов веществом должно вызывать понижение его степени окисления, и, наоборот, потеря электронов сопровождается повы-

Рис. 10-1. Степени окисления атомов типических (*непереходных*) элементов. Наиболее распространенные степени окисления указаны зачерненными кружками, менее распространенные — крестиками. Обратите внимание на периодическую зависимость степеней окисления: высшая положительная степень окисления совпадает с *номером группы* (НГ) элемента, а *низшая* отрицательная степень окисления для элементов групп VA, VIA и VIIA равна $-(8 - \text{НГ})$. Следующая по распространенности положительная степень окисления обычно равна (НГ $- 2$).

Таблица 10-1

Степени окисления неметаллических элементов

Элемент	Степень окисления	Примеры соединений
F	−1	Фториды: HF, Na^+F^-
O	−2	H_2O, OH^-, O^{2-}, SO_2
	−1	Пероксиды: H_2O_2, O_2^{2-}
N	−3	NH_3, NH_4^+, N^{3-}
	+5	HNO_3, NO_3^-, N_2O_5
	Все промежуточные значения	N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, NO_2^-, NO_2
C	+4	CO_2, CCl_4, CF_4
	−4	CH_4
	Неоднозначная из-за образования цепей	C_2H_6, C_4H_{10}, C_2H_6O
Cl	−1	HCl, Cl^-
	+7	$HClO_4$, ClO_4^-
	Промежуточные значения	ClO^-, ClO_2^-, ClO_2, ClO_3^-
S	−2	H_2S, S^{2-}
	+4	H_2SO_3, SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}
	+6	H_2SO_4, SO_3, SO_4^{2-}, SF_6
	Промежуточные значения	$S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$
P	−3	PH_3, PH_4^+, P^{3-}
	−5	H_3PO_4, P_4O_{10}, PO_4^{3-}, PCl_5
	Промежуточные значения	H_3PO_3, H_3PO_2
Si	+4	SiO_2, SiO_4^{4-}
Br	−1	HBr, Br^-
	+5	$HBrO_3$, BrO_3^-, BrF_5
	Промежуточные значения	BrF, BrF_3
I	−1	HI, I^-
	−5, +3, −1	IO_3^-, ICl_4^-, ICl
	+7	HIO_4, H_5IO_6, IF
Se, Te	−2	H_2Se, H_2Te
	+4	SeO_2, TeO_2
	+6	H_2SeO_4, $Te(OH)_6$
As, Sb	−3	AsH_3, SbH_3
	+3	$AsCl_3$, $SbCl_3$
	+5	AsO_4^{3-}, $Sb(OH)_6^-$

Таблица 10-2

Степени окисления металлов первого переходного ряда*

Степень окисления	Группы									
	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ			IБ	IIБ
7					MnO_4^-					
6				CrO_4^{2-}	MnO_4^{2-}	FeO_4^{2-}				
5			VO_4^{3-}	$CrOCl_5^{2-}$	MnO_4^{3-}	*				
4		TiO_2	VO^{2+}	*	MnO_2	*	CoO_2	NiO_2		
3	Sc^{3+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni_2O_3	Cu^{3+}	
2	*	TiO	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1		*	*	*	$Mn(CN)_6^{5-}$	*	*	$Ni_2(CN)_6^{4-}$	Cu^+	
0		*	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$		

* Подчеркнуты вещества, чаще всего встречающиеся при обычных условиях в кристаллах и водных растворах. Звездочка указывает, что соответствующая степень окисления наблюдается только в редко встречающихся комплексных ионах или в неустойчивых соединениях.

Таблица 10-3

Распространенные окислители и восстановители

Окислители

1. Свободные неметаллы (в элементарном состоянии), переходящие в отрицательные ионы

Фтор	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$
Кислород	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Хлор	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
Бром	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$
Иод	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$
Сера	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$

2. Положительные (обычно металлические) ионы, переходящие в нейтральное состояние

$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

3. Ионы в высших состояниях окисления, переходящие в более низкие состояния окисления

$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ (часто записывается как $Cu^{2+} | Cu^+$)

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (или $Fe^{3+} | Fe^{2+}$)

$Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}$

$ClO_3^- | Cl^-$

$NO_3 | (NO_2, NO, N_2O, NH_4^+$ и т.п.)

$Ce^{4+} | Ce^{3+}$

Восстановители

1. Металлы, образующие катионы и электроны

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$

Сюда можно отнести все металлы, дающие свои обычные катионы.

2. Неметаллы, соединяющиеся с другими неметаллами (такими, как O или F) и извлекающие последние из их соединений с металлами

$C + [O^{2-}] \rightarrow CO + 2e^-$

Здесь O^{2-} означает кислород со степенью окисления -2 в соединении с каким-либо металлом, например Fe в следующем полном уравнении:

$3C + Fe_2O_3 \rightarrow 3CO + 2Fe$

3. Ионы в низших состояниях окисления, переходящие в более высокие состояния окисления

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (или $Fe^{2+} | Fe^{3+}$)

$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ (или $SO_3^{2-} | SO_4^{2-}$)

$NO + 2H_2O \rightarrow NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$ (или $NO | NO_3^-$)

шением степени окисления. Поэтому окислительно-восстановительные реакции могут рассматриваться как реакции, в которых восстановитель отдает электроны окислителю. Так, при ржавлении железо восстанавливает кислород, а кислород окисляет (и это объясняет происхождение данного термина) железо:

$$\underset{\lfloor 12e^- \rfloor}{4Fe} + 3O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 6O^{2-} \qquad (\text{в виде } 2Fe_2O_3)$$

Отдавая электроны, медь восстанавливает ионы серебра, а ионы серебра окисляют металлическую медь в реакции

$$\underset{\lfloor 2e^- \rfloor}{Cu} + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

Если атом способен находиться в нескольких состояниях окисления, то в промежуточных состояниях окисления он может играть роль и окислителя, и восстановителя. Например, ион Mn^{3+} выступает в роли окислителя, восстанавливаясь до Mn^{2+}, но может быть и восстановителем, окисляясь до Mn^{4+}. И действительно, ионы Mn^{3+} в растворе неустойчивы и самопроизвольно **диспропорционируют** (вступают в реакцию самоокисления–самовосстановления), переходя в состояния окисления + 2 и + 4:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

Более того, каждый окислитель, вступающий в реакцию, превращается в потенциальный восстановитель, и наоборот. Этот процесс напоминает рассмотренное выше (см. разд. 5-3) кислотно-основное равновесие, когда, согласно теории Бренстеда–Лаури, каждая кислота, отдающая протон, превращается в основание, а каждое основание, присоединяющее протон, превращается в кислоту.

Как составляют уравнения окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию с участием $K_2Cr_2O_7$ и HI. Если исходить из предположения, что нам известны все реагенты и продукты реакции*, то задача сводится к тому, чтобы найти молярные отношения реагентов и продуктов и составить полное уравнение реакции. Будем исходить из уравнения

$$K_2Cr_2O_7 + HI + HClO_4 \rightarrow KClO_4 + Cr(ClO_4)_3 + I_2 + H_2O \quad (10\text{-}1)$$

* Здесь у читателя не должно возникать ощущения, что он сразу способен предсказывать продукты реакций. Лишь по мере накопления опыта, особенно в лаборатории, вы сможете делать все больше и больше правильных предсказаний.

Для составления полных уравнений окислительно-восстановительных реакций разработаны два стандартных метода. **В методе учета изменений степеней окисления** используется тот факт, что в химической реакции суммарное число единичных окислительных процессов должно быть равно суммарному числу единичных восстановительных процессов. **В методе составления полуреакций** окислительно-восстановительная реакция формально рассматривается как сумма двух полуреакций, в одной из которых электроны высвобождаются, а в другой они поглощаются.

Метод учета изменений степеней окисления

1. Сначала необходимо установить, состояние окисления каких элементов изменяется в ходе реакции. Степени окисления этих элементов записывают над их символами в левой и правой частях уравнения реакции. Так, в уравнении (10-1) хром, Cr, переходит из состояния окисления +6 в $K_2Cr_2O_7$ в состояние окисления +3 в $Cr^{3+}(ClO_4)_3$. Можно представить себе, что каждый атом Cr присоединяет три электрона, изменяя свое состояние окисления от +6 до +3. Иод изменяет состояние окисления от −1 в HI до нуля в I_2 и в этом процессе теряет по одному электрону в расчете на каждый атом.

2. Теперь нужно подобрать такие количества восстановителя и окислителя, чтобы электроны, теряемые восстановителем, полностью поглощались окислителем. Изменение их степеней окисления в рассматриваемом примере показывает, что в реакции должно участвовать втрое больше атомов по сравнению с Cr, а поскольку $K_2Cr_2O_7$ содержит два атома Cr, то в реакции должно участвовать шесть молекул HI:

$$\overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + 6\overset{-1}{HI} + HClO_4 \rightarrow KClO_4 + 2\overset{+3}{Cr}(ClO_4)_3 + 3\overset{0}{I_2} + H_2O$$

3. После этого уравнивается число других ионов металлов, которые не изменяют степень окисления (K^+ в нашем примере):

$$\overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + 6\overset{-1}{HI} + HClO_4 \rightarrow 2KClO_4 + 2\overset{+3}{Cr}(ClO_4)_3 + 3\overset{0}{I_2} + H_2O$$

4. Затем уравнивается число анионов, не изменяющих степень окисления (ClO_4^- в данном примере):

$$K_2Cr_2O_7 + 6HI + 8HClO_4 \rightarrow 2KClO_4 + 2Cr(ClO_4)_3 + 3I_2 + H_2O$$

5. Наконец, уравнивается число атомов водорода и проверяется правильность уравнивания числа атомов кислорода:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HI + 8HClO_4 \rightarrow 2KClO_4 + 2Cr(ClO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

Так заканчивается процесс составления полного уравнения реакции. Последовательность промежуточных стадий этого процесса можно схематически описать таким образом: степени окисления – катионы – анионы – атомы водорода – атомы кислорода. Теперь посмотрим, как можно составить то же самое уравнение, пользуясь другим методом.

Метод составления полуреакций

Часто оказывается удобным представить процесс таким образом, будто окисление и восстановление осуществляются порознь, а затем скомбинировать необходимые количества каждой из этих полуреакций, чтобы при этом не оставалось лишних (свободных) электронов. Примерами реально существующих полуреакций являются химические реакции, протекающие на электродах в батареях и электролитических ячейках (см. разд. 1-7). Например,

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad \text{(на катоде)}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \text{(на аноде)}$$

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в растворе, могут рассматриваться как сумма двух таких полуреакций, осуществляемых без приложения внешней движущей силы (источника напряжения). Во всех реакциях с переносом электронов *число электронов, поставляемых восстановителем, должно быть точно равно числу электронов, присоединяемых окислителем.*

Уравнение реакции с $K_2Cr_2O_7$ можно составить следующим образом:

1. Прежде всего формально упростим эту реакцию, исключив из ее уравнения все **ионы-наблюдатели** (т.е. ионы, реально не принимающие участия в реакции), например ClO_4^- или K^+:

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$$

2. Затем составим два сбалансированных уравнения полуреакций, одна из которых включает Cr, а другая I.

а. Несбалансированные уравнения полуреакций имеют вид

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$$

$$2I^- \rightarrow I_2$$

б. Сбалансируем число атомов в уравнении каждой полуреакции, добавив к ним H^+ и H_2O, если реакции протекают в кислой среде, либо H_2O и OH^-, если реакции протекают в основной среде:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (атомы Cr, O и H сбалансированы)

$2I^- \rightarrow I_2$ (нет необходимости добавлять никакие атомы)

в. Сбалансируем заряды, добавляя необходимое число электронов:

$$6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

Если полуреакции сбалансированы правильно, входящее в них число электронов точно указывает изменение степеней окисления. Двум атомам Cr требуется шесть электронов, а два иона I^- поставляют два электрона.

3. Уравнения полуреакций умножаются на такие коэффициенты, которые позволяют уравнять число электронов, переносимых в каждой из двух полуреакций:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6I^- \rightarrow 3I_2 + 6e$$

4. Сложим теперь уравнения двух полуреакций и исключим из левой и правой частей суммарного уравнения полной реакции входящие в них одинаковые частицы:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Остается убедиться, что в левой и правой частях полученного уравнения содержится одинаковое число атомов каждого сорта, что в нем соблюден закон сохранения зарядов и нигде не осталось свободных электронов. Тогда уравнение реакции действительно окажется сбалансированным. Однако в некоторых случаях полезно еще завершить уравнение, введя в него снова ионы-наблюдатели, а также группируя ионы, образующие известные частицы:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6HI \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 8HClO_4 + 6HI \rightarrow 2Cr(ClO_4)_3 + 2KClO_4 + 3I_2 + 7H_2O$$

Описанный процесс составления полного уравнения окислительно-восстановительной реакции можно схематически представить таким образом: полуреакции – полная реакция – ионы-наблюдатели.

В качестве второго примера составим уравнение реакции между перманганатом калия, $KMnO_4$, и аммиаком, NH_3, в которой образуются нитрат калия, KNO_3, диоксид марганца, MnO_2, гидроксид калия, KOH, и вода, H_2O.

Учет изменения степеней окисления. Несбалансированное уравнение реакции имеет вид

$$KMnO_4 + NH_3 \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$$

В этой реакции марганец и азот изменяют состояния окисления таким образом:

$$\overset{+7}{Mn} \rightarrow \overset{+4}{Mn} \text{ (изменение равно } -3)$$

$$\overset{-3}{N} \rightarrow \overset{+5}{N} \text{ (изменение равно } +8)$$

Для того чтобы сохранялась сумма всех степеней окисления, необходимо взять восемь атомов марганца на три атома азота:

$$8K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3\overset{-3}{N}H_3 \rightarrow 3K\overset{+5}{N}O_3 + 8\overset{+4}{Mn}O_2 + KOH + H_2O$$

Катион калия, K^+, не изменяет состояния окисления в реакции и поэтому учитывается на второй стадии:

$$8K\overset{+7}{Mn} + 3\overset{-3}{N}H_3 \rightarrow 3K\overset{+5}{N}O_3 + 8\overset{+4}{Mn}O_2 + 5KOH + H_2O$$

Теперь сбалансируем атомы водорода:

$$8KMnO_4 + 3NH_3 \rightarrow 3KNO_3 + 8MnO_2 + 5KOH + 2H_2O$$

Атомы кислорода оказываются сбалансированными (по 32 атома в каждой части уравнения), и, следовательно, процесс составления полного уравнения завершен.

Составление полуреакций. Начнем с упрощения уравнения реакции. Поскольку ион K^+ не изменяет состояния окисления, его можно исключить из рассмотрения:

$$MnO_4^- + NH_3 \rightarrow NO_3^- + MnO_2 + OH^- + H_2O$$

В этой реакции MnO_4^- восстанавливается, а NH_3 окисляется:

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$$
$$NH_3 \rightarrow NO_3^-$$

Поскольку в реакции участвуют ноны OH^-, необходимо добавить к уравнениям полуреакций H_2O и OH^-, чтобы сбалансировать каждое из них:

$$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$
$$NH_3 + 9OH^- \rightarrow NO_3^- + 6H_2O$$

Теперь к уравнениям полуреакций следует добавить электроны, чтобы сбалансировать заряды в каждой полуреакции:

$$3e^- + MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$
$$NH_3 + 9OH^- \rightarrow NO_3^- + 6H_2O + 8e^-$$

Уравнения первой и второй полуреакций умножают соответственно на 8 и 3, а затем складывают:

$$\begin{array}{l} \overset{5}{\cancel{24e^-} + 8MnO_4^- + \cancel{16H_2O} \rightarrow 8MnO_2 + \cancel{32}OH^-} \\ \overset{2}{3NH_3 + \cancel{27OH^-} \rightarrow 3NO_3^- + \cancel{16}H_2O + \cancel{24e^-}} \\ \hline 8MnO_4^- + 3NH_3 \rightarrow 8MnO_2 + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O \end{array}$$

Пример 3

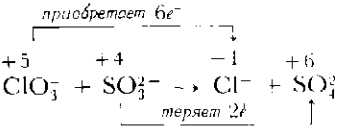
Сбалансируйте уравнение реакции

$$ClO_3^- + SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$$

в которой происходит окисление сульфит-иона, SO_3^{2-}, в сульфат-ион, SO_4^{2-}, хлорат-ионом, ClO_3^-, пользуясь сначала методом учета изменений степеней окисления, а затем методом составления полуреакций.

Решение

Согласно методу учета изменения степеней окисления, запишем



Чтобы скомпенсировать изменение степени окисления 1 моля ионов ClO_3^-, очевидно, требуется 3 моля ионов SO_3^{2-}, поэтому следует записать

$$ClO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-}$$

Поскольку в каждой части этого уравнения содержится по 12 атомов кислорода, оно сбалансировано.

Согласно методу составления полуреакций, разделим исходное уравнение на две половины:

$$ClO_3^- \rightarrow Cl^-$$
$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

Сбалансируем в каждом из полученных уравнений число атомов кислорода, добавив необходимое количество ионов H^+ и молекул H_2O:

$$6H^+ + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$
$$H_2O + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Теперь добавим к каждой полуреакции необходимое число электронов, чтобы сбалансировать заряды:

$$6e^- + 6H^+ + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$
$$H_2O + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

После этого сбалансируем в обеих полуреакциях электроны, умножив вторую из них на три:

$$6e^- + 6H^+ + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$
$$3H_2O + 3SO_3^{2-} \rightarrow 3SO_4^{2-} + 6H^+ + 6e^-$$

Сложим обе полуреакции и получим полное сбалансированное уравнение реакции:

$$\cancel{6e^-} + \cancel{6H^+} + ClO_3^- \rightarrow Cl^- + \cancel{3H_2O}$$
$$\cancel{3H_2O} + 3SO_3^{2-} \rightarrow 3SO_4^{2-} + \cancel{6H^+} + \cancel{6e^-}$$
$$ClO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-}$$

Эквивалентная масса. Титрование

В реакциях нейтрализации *эквивалентом* кислоты или основания, как мы уже знаем, называется такое количество кислоты или основания, которое высвобождает или поглощает 1 моль протонов. Аналогичным образом в окислительно-восстановительных реакциях 1 эквивалент окислителя или

восстановителя определяется как такое количество вещества, которое вызывает 1 моль окислительно-восстановительного превращения. Например, в реакции

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

степень окисления натрия изменяется на единицу и поэтому грамм-эквивалентное количество натрия в этой реакции совпадает с его атомной массой. При окислении какого-либо металла группы IIA, например

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$

каждый атом магния изменяет степень окисления на две единицы и каждый моль металлического магния обладает 2 эквивалентами восстановительной способности. Следовательно, грамм-эквивалент Mg в этой реакции равен половине его атомной массы.

Грамм-эквивалент HCl в реакции кислотно-основной нейтрализации равен его молекулярной массе. Грамм-эквивалент HCl в окислительно-восстановительных реакциях зависит от изменения степени окисления хлора в ходе реакции. Если хлорид-ион окисляется до Cl_2,

$$\overset{-1}{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\overset{0}{Cl}_2 + e^-$$

то каждому молю HCl соответствует один окислительно-восстановительный эквивалент, а грамм-эквивалент HCl совпадает с его молекулярной массой. Но если HCl участвует в реакции

$$\overset{-1}{Cl}^- + 3H_2O \rightarrow \overset{+5}{Cl}O_3^- + 6H^+ + 6e^-$$

где каждый моль HCl обладает 6 эквивалентами восстановительной способности, то его грамм-эквивалент равен шестой части молекулярной массы.

При титровании растворов окислителей или восстановителей удобно пользоваться для количественного измерения реагентов эквивалентами, поэтому в момент, когда весь окислитель, содержащийся в титруемом образце, прореагировал с раствором восстановителя из бюретки, число эквивалентов окислителя и восстановителя в точности совпадает. Как и в реакциях нейтрализации, *нормальность* раствора представляет собой *число эквивалентов реагента в литре раствора.*

Пример 4

50,0 мл раствора, содержащего 1,00 г $KMnO_4$, используются для титрования восстановителя. В ходе реакции происходит восстановление MnO_4^- до Mn^{2+}. Какова молярность раствора? Какова его нормальность?

Решение

Сначала найдем молярность раствора:

$$1{,}00 \text{ г } KMnO_4 \frac{1 \text{ моль}}{158 \text{ г } KMnO_4} \cdot \frac{1}{0{,}0500 \text{ л}} = 0{,}127 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 0{,}127 \text{ М}$$

Восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} представляет собой следующий процесс:

$$\overset{+7}{Mn}O_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn}^{2+} + 4H_2O$$

Поскольку в этой реакции степень окисления Mn изменяется на пять единиц, грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен одной пятой его молекулярной массы, а следовательно, нормальность раствора впятеро больше его молярности:

$$0{,}127 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 5{,}00 \text{ экв.} \cdot \text{моль}^{-1} = 0{,}635 \text{ экв.} \cdot \text{л}^{-1} = 0{,}635 \text{ н.}$$

Пример 5

31,25 мл 0,100 М раствора $Na_2C_2O_4$ (оксалата натрия) в кислоте титруют 17,38 мл раствора $KMnO_4$ неизвестной концентрации. Какова нормальность растворов $Na_2C_2O_4$ и $KMnO_4$, а также молярность раствора $KMnO_4$?

Решение

При титровании протекает реакция

$$2\overset{+7}{Mn}O_4^- + 5\overset{+3}{C_2}O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2\overset{+2}{Mn}^{2+} + 10\overset{+4}{C}O_2 + 8H_2O$$

Марганец переходит из состояния окисления +7 в состояние окисления +2, так что каждый моль ионов MnO_4^- обладает 5 эквивалентами окислительной способности. Углерод переходит из состояния окисления +3 в состояние окисления +4, поэтому каждый моль ионов $C_2O_4^{2-}$, содержащих по два атома углерода, обладает 2 эквивалентами восстановительной способности. Другой способ понять сказанное основан на записи двух полуреакций:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$$

Для этой реакции 0,100 М раствор $Na_2C_2O_4$ имеет нормальность 0,200 н. В момент нейтрализации количество миллиэквивалентов окислителя и восстановителя в точности совпадает. (1 мэкв. $= 10^{-3}$ экв.) Таким образом,

$$\text{Число мэкв. } Na_2C_2O_4 = \text{Число мэкв. } KMnO_4$$

$$31{,}25 \text{ мл} \cdot \frac{0{,}200 \text{ мэкв.}}{1 \text{ мл}} = 17{,}38 \text{ мл} \cdot \frac{x \text{ мэкв.}}{1 \text{ мл}}$$

(Заметим, что 1 мэкв. $\cdot$ мл$^{-1}$ = 1 экв. $\cdot$ л$^{-1}$.)

$$\text{Нормальность раствора } KMnO_4 = x = 0{,}360 \text{ н.}$$

$$\text{Молярность раствора } KMnO_4 = \frac{0{,}360 \text{ экв.} \cdot \text{л}^{-1}}{5 \text{ экв.} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}0720 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 0{,}0720 \text{ М}$$

Насколько важно записывать уравнения полуреакций при решении задач на эквиваленты, видно из того, что MnO_4^- может восстанавливаться в различных условиях по-разному:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 4e^- \rightarrow Mn^{3+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

В этих примерах на 1 моль $KMnO_4$ приходится соответственно 1, 3, 4 и 5 грамм-эквивалентов. Последняя реакция является наиболее распространенной, но с другими тоже приходится иметь дело. Таким образом, нормальность любого раствора $KMnO_4$ зависит от того, в каких условиях он используется.

19.5. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Окислительный потенциал $\mathscr{E}$ реакции характеризует способность протекания реакции следующего типа:

Восстановленное вещество $\rightarrow$ Окисленное вещество + Электроны

по сравнению со стандартной реакцией

$$\frac{1}{2}H_2(г.) \rightarrow H^+ + e^-$$

которой *приписывается* нулевой окислительный потенциал. Если окислительный потенциал реакции положителен, реакция имеет бо́льшую способность протекания по сравнению с реакцией окисления H_2. В этом можно убедиться на примере металлического натрия, стандартный окислительный потенциал $\mathscr{E}^\circ$ которого при 25°С равен

$$Na(тв.) \rightarrow Na^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}71 \text{ вольт (В)}$$

Тенденция к переходу Na в окисленное состояние в воде настолько велика, что вода сама разлагается и ионы водорода восстанавливаются в газообразный H_2.

Если окислительный потенциал реакции отрицателен, более благоприятным направлением протекания реакции является переход в восстановленное состояние, а не в окисленное. Например, реакция

$$Ag(тв.) \rightarrow Ag^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = -0{,}80 \text{ В}$$

самопроизвольно протекает не в прямом, а в обратном направлении. Систематическое изучение окислительных потенциалов проводится в гл. 19, где описано, как осуществляется измерение в электрохимических элементах. В настоящий момент используем их лишь как меру относительной способности элементов к существованию в различных состояниях окисления в растворах.

Здесь следует особо отметить, как важно указание «в растворе», сделанное выше. Первая энергия ионизации натрия является мерой способности *газообразного атома* Na терять электрон, образуя *газообразный ион*. В отличие от этого окислительный потенциал является мерой способности *твердого* Na терять электрон, образуя *гидратированный* ион натрия в водном растворе. Для большинства химических применений последняя характеристика имеет гораздо более важное значение. В некоторых случаях в результате окисления металла в растворе образуется не гидратированный катион, а оксидный комплекс, например

$$Mn(тв.) + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 7e^- \quad \mathscr{E}^\circ = 0{,}771 \text{ В}$$

Окислительный потенциал, соответствующий переходу Mn в MnO_4^-, является для химии растворов гораздо более важной характеристикой, чем энергия, необходимая для отрыва семи электронов от атома Mn в газовой фазе.

Хотя, по мнению авторов, более удобно иметь дело с окислительными потенциалами, но, согласно международному соглашению, принято пользоваться **восстановительными потенциалами**. Если окислительный потенциал для окисления металлического натрия в ионы натрия равен + 2,71 В, то восстановительный потенциал для восстановления иона натрия в металлический натрий равен − 2,71 В.

Пример 6

Окислительный потенциал металлического кальция равен + 2,76 В. Запишите уравнение окисления кальция в водном растворе. Чему равен восстановительный потенциал Ca^{2+}? Является ли ион Ca^{2+} хорошим окислителем?

Решение

Уравнение, соответствующее определению окислительного потенциала, для кальция имеет вид

$$Ca(тв.) \rightarrow Ca^{2+} + 2e^- \quad \mathcal{E}^\circ = +2{,}76\ В$$

Восстановительный потенциал относится к обратной реакции

$$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca(тв.) \quad \mathcal{E}^\circ = -2{,}76\ В$$

Очень большой отрицательный восстановительный потенциал (− 2,76 В) показывает, что Ca^{2+} является плохим окислителем.

10-6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТАЛЛЫ С ВАЛЕНТНЫМИ *s*-ЭЛЕКТРОНАМИ

Знание электронного строения атомов позволяет подойти к интерпретации химических свойств элементов. Не следует пытаться запоминать все приводимые ниже факты, нужно лишь выделять из описательного материала те свойства, которые подчиняются регулярным периодическим закономерностям и могут быть объяснены электронным строением атомов. Не каждое химическое свойство становится абсолютно ясным, если известно электронное строение атома данного элемента, но многие наблюдаемые факты приобретают на этой основе ясный смысл, и именно этот смысл следует искать в массе химических данных.

Группа IA. Щелочные металлы: Li, Na, K, Rb и Cs

Атомы всех щелочных металлов имеют валентную электронную конфигурацию s^1. Они легко теряют единственный валентный электрон и поэтому обладают низкими энергиями ионизации и низкими электроотрицательностями. Их энергия ионизации и электроотрицательность умень-

шаются при переходе от Li к Cs по мере того, как возрастает расстояние между внешней электронной оболочкой и ядром атома.

Щелочные металлы обладают наибольшей реакционной способностью среди всех известных металлов и никогда не встречаются в природе в металлическом состоянии. Известны их природные соединения с кислородом, хлором или другими элементами, где они всегда находятся в состоянии окисления +1. Все соединения щелочных металлов ионные, даже гидриды. Практически любое вещество, способное к восстановлению, восстанавливается в присутствии любого щелочного металла. Ниже приведены окислительные потенциалы щелочных металлов, от Li до Cs:

$$Li(тв.) \rightarrow Li^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +3{,}05\ В$$

$$Na(тв.) \rightarrow Na^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}71\ В$$

$$K(тв.) \rightarrow K^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}92\ В$$

$$Rb(тв.) \rightarrow Rb^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}92\ В$$

$$Cs(тв.) \rightarrow Cs^+ + e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}92\ В$$

Каждый из этих металлов имеет способность легко терять электроны и становиться окисленным в растворе. И наоборот, их ионы восстанавливаются с трудом, например ионы калия имеют восстановительный потенциал −2,92 В. Литий теряет электроны в растворе легче, чем Cs, несмотря на более высокую энергию ионизации Li, потому что маленький размер иона Li^+ позволяет молекулам воды ближе подойти к центру этого иона; это обусловливает очень высокую устойчивость гидратированного иона.

Вода реагирует со всеми щелочными металлами, причем реакция во всех случаях протекает бурно и с выделением тепла. Типичной реакцией этого типа является взаимодействие натрия с водой:

$$Na(тв.) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2(г.)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -167\ кДж$$

Теплота, выделяемая в этой реакции, заставляет образующийся водород сгорать в кислороде воздуха. Щелочные металлы обычно хранят в керосине или каком-либо другом не реагирующем с ними углеводороде.

Поскольку щелочные металлы являются сильнейшими из известных восстановителей, получение этих металлов в свободном состоянии путем восстановления их соединения каким-либо другим веществом, т.е. по реакции

$$Li + \text{Восстанавливающее вещество} \rightarrow Li + \text{Окисленное вещество}$$

невозможно. Вместо этого щелочные металлы обычно получают электролизом их расплавленных соединений.

Наличие легко теряемого валентного электрона обусловливает металлические свойства щелочных металлов. Поскольку на каждый атом прихо-

дится только один подвижный электрон, металлические связи оказываются слабыми. Прочность этих связей уменьшается при возрастании порядкового номера элемента, так как при этом валентные электроны все больше удаляются от ядра атома. Слабые металлические связи объясняют низкие температуры плавления и кипения щелочных металлов, их мягкость, ковкость и пластичность. Литий с трудом режется ножом, а цезий имеет мягкость сыра. У цезия самая низкая энергия ионизации среди всех элементов, его валентный электрон легче всего выбивается светом в фотоэлементе. Фотоэлектрический эффект используется в фотоэлементах и в передающих телевизионных камерах (иконоскопах), где оптическое изображение, падающее на покрытые цезием катоды, преобразуется в электрические сигналы.

Почти все соединения щелочных металлов растворимы в воде. Ионы щелочных металлов образуют бесцветные растворы. Растворы становятся окрашенными, когда электрон в атоме возбуждается с одного энергетического уровня на другой, причем разница энергий этих уровней соответствует видимой части спектра. У ионов щелочных металлов нет свободных электронов, которые могут возбуждаться светом с энергией, соответствующей видимой части спектра. Оксиды щелочных металлов обладают основными свойствами, и все они реагируют с водой, образуя основные гидроксиды, растворимые в воде и полностью диссоциирующие в ней.

Интересным свойством щелочных металлов является их растворимость в жидком аммиаке, в котором они образуют растворы интенсивного голубого цвета; этот цвет сохраняется у металла после испарения аммиака. Атомы щелочных металлов диссоциируют в аммиаке на положительные ионы и электроны, и электроны ассоциируют с молекулами растворителя NH_3. Такие электроны получили название **сольватированных электронов**. Установлено, что интенсивная окраска обусловлена сольватированными электронами, а не ионами металла; такая же окраска возникает при введении электронов в аммиак с платинового электрода.

Группа IIA. Щелочноземельные металлы: Be, Mg, Ca, Sr и Ba

Химия щелочноземельных металлов – это химия атомов с двумя легко теряемыми электронами. Все щелочноземельные элементы – типичные металлы и сильные восстановители (уступающие в этом отношении лишь щелочным металлам). Заряд ядра каждого из них на единицу больше, чем у щелочного металла из того же периода, а экранирование ядра электронами внутренних оболочек у элементов обеих групп практически одинаково, поэтому эффективный заряд ядра у атомов щелочноземельных металлов больше. Вследствие этого атомы щелочноземельных металлов имеют меньшие размеры и более высокие значения первой энергии ионизации, чем атомы щелочных металлов в соответствующих периодах. Их окислительные потенциалы в водном растворе таковы:

$$Be(тв.) \rightarrow Be^{2+} + 2e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +1{,}85\ В$$

$$Mg(тв.) \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}37\ В$$
$$Ca(тв.) \rightarrow Ca^{2+} + 2e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}76\ В$$
$$Sr(тв.) \rightarrow Sr^{2+} + 2e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}89\ В$$
$$Ba(тв.) \rightarrow Ba^{2+} + 2e^- \quad \mathscr{E}^\circ = +2{,}90\ В$$

Щелочноземельные металлы более электроотрицательны по сравнению со щелочными металлами, тем не менее все их соединения, за исключением некоторых соединений Be, являются ионными. Бериллий представляет собой первый пример общей закономерности, согласно которой в пределах любой группы элементы с валентными электронами, характеризуемыми меньшим главным квантовым числом, обладают менее ярко выраженными металлическими свойствами, потому что их валентные электроны расположены ближе к ядру и связаны с ним более прочно. Эта закономерность проявляется в повышении электроотрицательности при переходе к элементам с меньшими атомами в пределах одной группы (табл. 10-4). Бериллий имеет меньший окислительный потенциал, т.е. более

Таблица 10-4

Свойства щелочноземельных металлов

Свойство	Элементы				
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электроотрицательность	1,6	1,3	1,0	0,95	0,89
Металлический радиус, Å	0,89	1,36	1,74	1,91	1,98
Температура плавления, °C	1278	651	842	769	725
Температура кипения, °C	2970	1107	1487	1384	1140
Теплота плавления, кДж·моль$^{-1}$	11,7	9,2	9,2	9,2	7,5
Теплота испарения, кДж·моль$^{-1}$	295	129	150	139	151
Температура плавления MCl_2, °C	405	708	772	873	963
Температура кипения MCl_2, °C	520	1412	1600	1250	1560
Эквивалентная проводимость MCl_2, Ом$^{-1}$·моль$^{-1}$	0,086	29,0	52,0	–	–

низкую способность терять электроны в растворе, по той причине, что у него выше первая энергия ионизации, чем у других элементов его группы. Подобно литию, бериллий имеет высокую энергию гидратации вследствие малого размера атомов. Это заставляет предположить, что бериллию присуща высокая способность окисляться в водном растворе и, следовательно, что у него большой положительный окислительный потенциал. Однако Be имеет необычно высокую энергию ионизации и большую энергию испарения (см. табл. 10-4), и сочетание этих двух свойств приводит

к тому, что при окислении Be в Be^{2+} окислительный потенциал оказывается несколько ниже, чем можно было ожидать.

Вторая энергия ионизации щелочноземельных металлов обычно вдвое превышает их первую энергию ионизации; поэтому можно было бы ожидать, что эти металлы образуют ионы с зарядом +1 и существуют в растворе в состоянии окисления +1. Но этого не происходит. Гидратация двухзарядного катиона обеспечивает ему настолько высокую устойчивость, что она превосходит энергию, необходимую для удаления второго электрона. Всякий раствор ионов Ca^{+} должен был бы самопроизвольно диспропорционировать с образованием металлического Ca и ионов Ca^{2+}:

$$2Ca^{+} \rightarrow Ca(тв.) + Ca^{2+}$$

Химия растворов щелочноземельных металлов представляет собой исключительно химию их состояния окисления +2.

Щелочноземельные металлы не встречаются в природе в свободном состоянии, поскольку обладают высокой реакционной способностью. Бериллий и магний находят в сложных силикатных минералах, таких, как берилл, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, и асбест, $CaMg_3Si_4O_{12}$ (см. гл. 14). Изумруд представляет собой примесный берилл, окрашенный следами хрома. Магний, кальций, стронций и барий встречаются в виде сравнительно малорастворимых карбонатов, сульфатов и фосфатов. Кальций и магний распространены в природе гораздо больше, чем другие элементы той же группы. Карбонат кальция, $CaCO_3$, встречается в виде мела, известняка и мрамора, обычно его залежи образованы отложениями ракушек и скелетов морских организмов. Подобно щелочным металлам, чистые щелочноземельные металлы, как правило, получают электролизом из их расплавленных соединений; это объясняется трудностью подбора веществ с более высоким окислительным потенциалом, с помощью которых можно было бы осуществить химическое восстановление щелочноземельных металлов.

Чистые щелочноземельные металлы имеют более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с щелочными металлами, потому что для образования металлических связей в них имеется по два электрона на атом. По той же причине они обладают большей твердостью, хотя их тоже можно резать острым стальным ножом. Бериллий и магний – единственные элементы этой группы, широко используемые как конструкционные металлы: благодаря своей легкости они используются в чистом виде или в составе сплавов в авиастроительной и космической промышленности, где вес является очень важным фактором.

Соединения щелочноземельных элементов в целом менее растворимы в воде, чем соединения щелочных металлов. Гидриды Ca, Sr и Ba (CaH_2, SrH_2 и BaH_2) ионные вещества и представляют собой порошки белого цвета, которые при реакции с водой выделяют газообразный H_2, например

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-} + 2H_2$$

Все оксиды этих элементов, как и следовало ожидать, имеют атомный состав 1:1 (BeO, CaO и т. д.), они твердые, сравнительно плохо раство-

ряются в воде и обладают основными свойствами, за исключением BeO. В воде основные оксиды образуют гидроксиды, которые также обладают малой растворимостью:

$$CaO(тв.) + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2(тв.).$$

$Be(OH)_2$ – сильное основание, $Mg(OH)_2$ – слабое.

Бериллий во всех отношениях является исключением в группе IIA. Его оксид обладает **амфотерными свойствами**, проявляя в разных условиях то кислотный, то основной характер. Он практически нерастворим в воде, но в растворе сильной кислоты ведет себя как основание

$$BeO + 2H^+ + 3H_2O \rightarrow Be(H_2O)_4^{2+}$$

а в растворе сильного основания ведет себя как кислота

$$BeO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Be(OH)_4^{2-}$$

В обоих случаях катион настолько мал, что может реализоваться только координационное число 4. Координирующиеся группы располагаются вокруг Be тетраэдрически. Амфотерные свойства BeO обусловлены небольшими размерами атома Be и его высокой электроотрицательностью; ион Be^{2+} притягивает электроны от окружающих молекул воды и облегчает для них потерю протона:

$$Be^{2+} + 4H_2O \rightarrow Be(OH)_4^{2-} + 4H^+$$

Бериллий проявляет много других неметаллических свойств, помимо амфотерности его оксида. Его температуры плавления и кипения, а также теплота испарения необычно высоки вопреки закономерности, обнаруживаемой у остальных элементов группы IIA (см. табл. 10-4). На основании этих фактов можно предположить, что ковалентные связи в Be, подобные существующим в алмазе, сохраняются и в жидком состоянии. Твердый $BeCl_2$ построен из ковалентно связанных цепей, удерживаемых вместе лишь слабыми межмолекулярными силами; $BeCl_2$ имеет низкую температуру плавления, как и следует ожидать для молекулярного ковалентного соединения, а не для ионного вещества типа $CaCl_2$. Наконец, жидкий $BeCl_2$ не проводит электрического тока, что указывает на отсутствие в нем ионов.

10.7. ЗАПОЛНЕНИЕ *d*-ОРБИТАЛЕЙ: ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Переходные металлы характеризуются твердостью и высокими температурами плавления и кипения. С повышением порядкового номера в пределах периода размеры атомов обнаруживают общую тенденцию к уменьшению, обусловленную последовательным увеличением заряда ядра.

Атомы металлов второго переходного ряда, от Y до Cd, больше атомов соответствующих металлов первого переходного ряда, от Sc до Zn.

Но атомы металлов третьего переходного ряда, от Lu до Hg, не настолько больше атомов соответствующих металлов второго переходного ряда, как можно было бы ожидать. Причина этого заключается в том, что после La вклиниваются металлы первого *внутреннего* переходного ряда – лантаноиды. Переход от La к Lu сопровождается постепенным уменьшением размера атомов по причине возрастания ядерного заряда – этот эффект носит название **лантаноидного сжатия**. Поэтому атом гафния оказывается не столь большим, как следовало бы ожидать, если бы он располагался в периодической таблице непосредственно за La. Заряд ядра у Zr на 18 единиц больше, чем у Ti, а у Hf он на 32 единицы больше, чем у Zr. Вследствие указанного обстоятельства металлы второго и третьего переходных рядов имеют не только одинаковые валентные электронные конфигурации в одинаковых группах, но также почти одинаковые размеры атомов. Поэтому металлы второго и третьего переходных рядов обладают большим сходством свойств между собой, чем с металлами первого переходного ряда. Титан напоминает Zr и Hf в меньшей мере, чем Zr и Hf напоминают друг друга. Ванадий отличается от Nb и Ta, но сами названия «тантал» и «ниобий» указывают, как трудно отделить их один от другого. Тантал и ниобий были открыты в 1801 и 1802 гг., но почти полвека многие химики считали, что имеют дело с одним и тем же элементом. Трудность выделения тантала послужила поводом назвать его именем мифического древнегреческого героя Тантала, обреченного на вечный бесцельный труд. В свою очередь ниобий получил свое название по имени Ниобы, дочери Тантала.

Строение ионов переходных металлов

У ионов K^+ и Ca^{2+} 4*s*-орбиталь чуть более устойчива, чем 3*d*-орбитали, и поэтому присоединяемые к ним электроны поступают на 4*s*-орбиталь. В отличие от этого у иона Sc^{3+} энергетический уровень 3*d*-орбитали располагается ниже уровня 4*s*-орбитали, и у ионов переходных металлов с более высокими порядковыми номерами дело обстоит таким же образом. Единственный внешний электрон у иона Sc^{2+} находится на 3*d*-орбитали, а не на 4*s*-орбитали. Таким свойством обладают и все остальные переходные металлы. Перепутывание энергетических уровней *s*- и *d*-орбиталей происходит в начале каждого ряда переходных металлов. Хотя у элементов групп IA и IIA сначала заполняется электронами внешняя *s*-орбиталь, у ионов переходных металлов электроны занимают *d*-орбитали. Например, ион Ti^{2+} имеет валентную конфигурацию $3d^2$, а не $4s^2$.

Низшим состоянием окисления всех 3*d*-переходных металлов, за исключением Cu и нескольких редко встречающихся соединений других металлов, является состояние +2, в котором их атомы теряют оба *s*-электрона. Существуют и другие более высокие состояния окисления, отвечающие потере дополнительных электронов с *d*-орбиталей вплоть до максимального числа, равного числу *неспаренных* электронов на *d*-орбиталях. Вот почему высшая степень окисления увеличивается от +3 у Sc до +7 у Mn (потеря пяти *d*-электронов плюс двух *s*-электронов), после чего

она последовательно снижается на единицу в каждой следующей группе до +2 у Zn (потеря только двух *s*-электронов). Наиболее распространенными у переходных металлов являются степени окисления +2 и +3. В первой половине периода часто встречаются также высшие состояния окисления каждого элемента: Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI) и Mn(VII) (см. табл. 10-2).

Описанные закономерности относятся к первому ряду переходных металлов. Во втором и третьем рядах переходных металлов также встречаются более высокие состояния окисления, как, например, в RuO_4 или OsO_4. Однако важнее запомнить свойства элементов первого переходного ряда, чем исключения, относящиеся к более тяжелым металлам.

Окислительные потенциалы

На рис. 10-2 в графической форме приведены данные об окислительных потенциалах, соответствующих образованию различных ионов из нейтральных атомов металлов первого переходного ряда. Способность к образованию ионов уменьшается с возрастанием порядкового номера

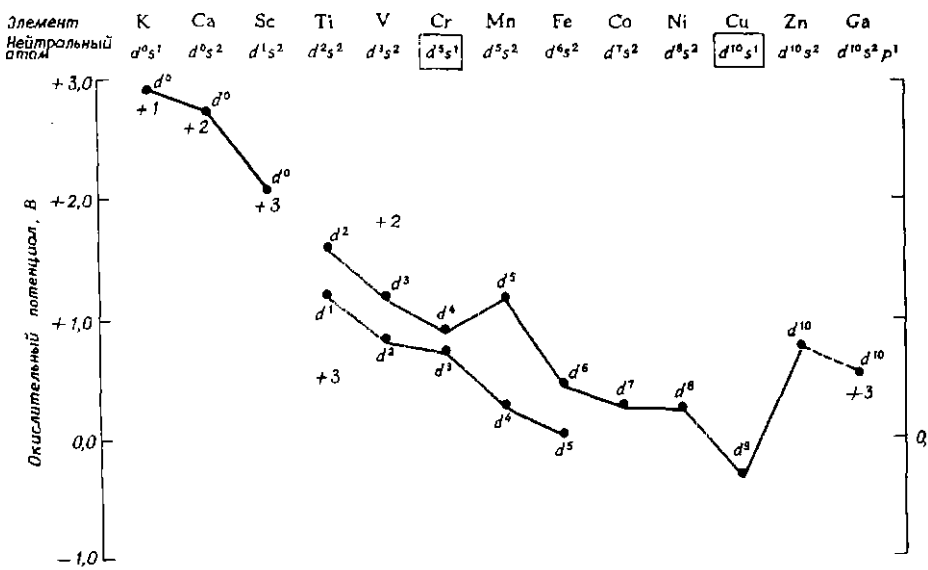


Рис. 10-2. Окислительные потенциалы металлов четвертого периода, включая металлы первого переходного ряда. Окислительные потенциалы соответствуют образованию в растворе из твердых металлов их простых катионов. Потенциалы для K, Ca и Sc отвечают образованию ионов с зарядами +1, +2 и +3 соответственно с электронной структурой благородного газа Ar. Потенциалы переходных металлов приведены для образования их ионов с зарядами +2 и +3. Над каждой точкой указана валентная электронная конфигурация иона.

элементов, потому что при этом увеличивается прочность связи электронов в атоме. График, соответствующий образованию ионов с зарядом +2, характеризует легкость удаления двух *s*-электронов и восстановления исходной *d*-конфигурации. Удаление двух электронов особенно затруднено у атома Cu, поскольку только один из них находится на *s*-орбитали, а второй должен быть удален из полностью заполненной d^{10}-оболочки. В отличие от этого гораздо легче удалить два *s*-электрона из атома Zn, оставив нетронутой устойчивую полностью заполненную d^{10}-оболочку. В несколько меньшей степени аналогичный эффект наблюдается у атомов Cr и Mn, обладающих полузаполненной d^5-конфигурацией вместо заполненной d^{10}-конфигурации. При образовании ионов с зарядом +3 приходится удалять из атомов переходных металлов также и *d*-электроны, поэтому соответствующий график не имеет локальных скачков, обнаруживаемых на графике для ионов с зарядом +2. Элементы, предшествующие переходному ряду, образуют катионы, теряя все электроны, расположенные за пределами внутренних замкнутых оболочек типа имеющихся у благородных газов; типические (непереходные) элементы, следующие за переходными металлами, достигают своей высшей степени окисления, теряя все электроны, расположенные за пределами заполненной d^{10}-оболочки.

Химические свойства отдельных групп: группы Sc и Ti

В триаде Sc–Y–La атомы имеют валентную конфигурацию d^1s^2 и обнаруживают только состояние окисления +3. Свойства этих элементов сходны со свойствами Al в группе IIIA. Все они, подобно алюминию, реагируют с водой. Однако оксид Sc_2O_3 обладает скорее основными, чем амфотерными свойствами, как Al_2O_3, потому что ион Sc^{3+} имеет бо́льшие размеры, чем ион Al^{3+}. Это различие свойств подобно различию между CaO и BeO.

В триаде Ti–Zr–Hf с валентной конфигурацией атомов d^2s^2 Ti и Zr обнаруживают состояния окисления +2, +3 и +4, тогда как Hf имеет только одно состояние окисления: +4. В этом случае мы сталкиваемся с примером общей закономерности, присущей переходным металлам: низшие степени окисления играют меньшую роль для переходных металлов второго и третьего рядов, потому что в их атомах валентные электроны находятся на большем удалении от ядра. В условиях когда эти атомы могут терять валентные электроны, они чаще всего теряют их полностью. В низших состояниях окисления Ti образует ионные соединения, а в состоянии окисления +4 его соединения имеют более ковалентный характер и он обладает неметаллическими свойствами. Оксид титана(II), TiO, представляет собой ионное соединение основного типа со структурой кристалла NaCl. В отличие от этого диоксид титана, TiO_2,–белый нерастворимый пигмент, обладающий как кислотными, так и основными свойствами.

Особенно наглядной иллюстрацией указанного изменения свойств в зависимости от степени окисления являются хлориды. Дихлорид титана,

$TiCl_2$, сильный восстановитель и самопроизвольно окисляется на воздухе. Это вещество ионного типа, оно разлагается при 475°C в вакууме. Поскольку оно восстанавливает воду до H_2, химии водных растворов Ti^{2+} не существует. Трихлорид титана, $TiCl_3$, - также сильный восстановитель и представляет собой твердое вещество ионного типа, разлагающееся при 440°C. В отличие от этого тетрахлорид титана, $TiCl_4$, - устойчивая жидкость, замерзающая при −25°C и кипящая при +136°C. Ее температура кипения ниже температуры плавления (разложения) $TiCl_3$, потому что $TiCl_4$ – молекулярное соединение с ковалентными связями.

Группа ванадия и окраска ионов и комплексных соединений

Химия элементов триады V–Nb–Ta сходна с химией элементов предыдущей триады: V и Ta имеют валентную конфигурацию d^3s^2, а Nb – конфигурацию d^4s^1. У ванадия возможны состояния окисления +2, +3, +4 и +5, но для Nb и Ta основное значение имеет только состояние окисления +5 (хотя известны некоторые соединения, куда они входят в состояниях окисления +3 и +4). Подобно Ti, Zr и Hf, металлы триады V–Nb–Ta легко реагируют с N, C и O при высоких температурах, и по этой причине их трудно получить с использованием процесса высокотемпературного восстановления, который применяется для получения Fe и других металлов.

При низких температурах эти металлы покрыты защитной пленкой оксида и поэтому оказываются более инертными, чем можно судить по их окислительным потенциалам. У верхнего представителя этой группы оксид V_2O_5 обладает амфотерными свойствами, подобно TiO_2. Он растворим и в кислотах, и в основаниях, образуя при этом сложные полимеры с плохо различимыми свойствами. В состоянии окисления +4 ванадий также образует соединения, которые проявляют свойства, промежуточные между ионными и ковалентными; VCl_4 – молекулярная жидкость с температурой кипения 154°C. В отличие от этого соединения V(III) имеют ионный характер.

На примере ионов ванадия можно познакомиться с окраской, типичной для соединений переходных металлов. Ванадий в составе оксианиона, VO_4^{3-}, бесцветен. В водном растворе ванадил-ион, VO^{2+}, имеет ярко-синюю окраску, ион V^{3+} зеленую, а ион V^{2+} – фиолетовую. Такая окраска объясняется поглощением перечисленными растворами соответственно оранжевого света (с длиной волны около 610 нм), красного света (около 680 нм) и желтого света (около 560 нм). Окраска предметов определяется дополнительной частью видимого спектра по отношению к поглощаемому им свету (см. табл. 20-2). Большинство атомных энергетических уровней расположены настолько далеко друг от друга, что излучение, поглощаемое при возбуждении электронов, приходится на ультрафиолетовую часть спектра. Но в комплексных ионах и соединениях переходных металлов раз-

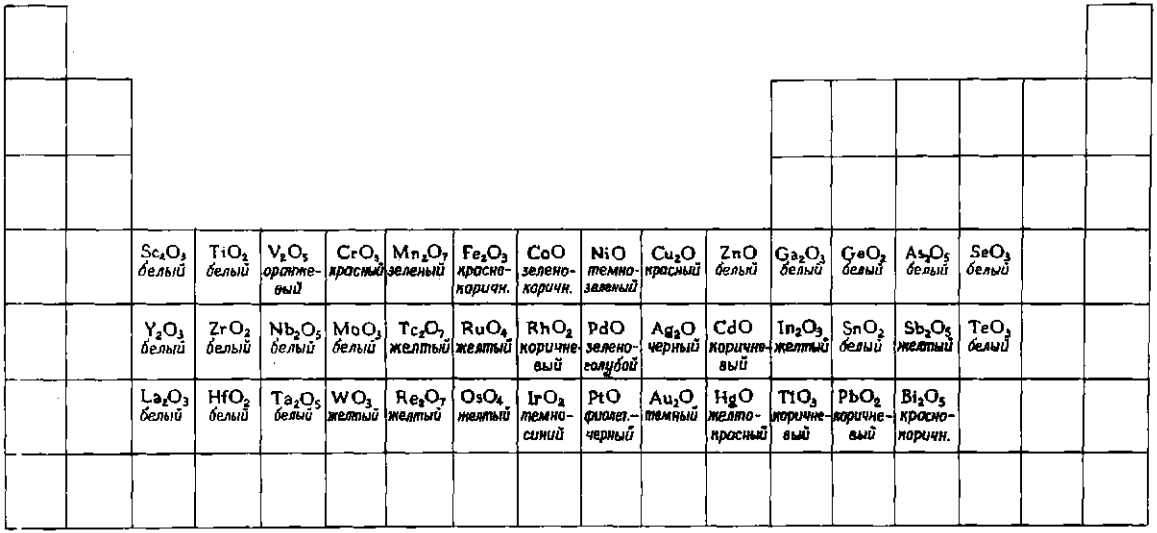


Рис. 10-3. Окраска оксидов переходных металлов и внутренних переходных металлов.

ность энергий *d*-орбиталей достаточно мала, и частоты излучения, вызывающего переходы электронов между уровнями, оказываются в видимой области спектра; это и объясняет окраску ионов переходных металлов (теория, описывающая различия в энергии у *d*-орбиталей, или, как говорят, расщепление *d*-уровней в комплексных ионах переходных металлов, излагается в гл. 20). Поглощение излучения с небольшой энергией, отвечающего красной области спектра, означает, что остальная часть видимого спектра проходит через раствор или соединение беспрепятственно и придает веществу дополнительную зелено-голубую окраску. Поглощение излучения с последовательно увеличивающейся энергией создает у вещества зелено-голубую, синюю, фиолетовую, пурпурную, красно-оранжевую и, наконец, желтую окраску; эти цвета являются дополнительными к красному, оранжевому, желтому, зеленому, голубому и фиолетовому цветам. Таким образом, окраска вещества дает некоторые указания на разности электронных энергетических уровней у комплексных ионов металлов и их соединений. Окраска оксидов ряда металлов указана на рис. 10-3.

Группа хрома и хромат-ион

Элементы Cr, Mo и W имеют высокие температуры плавления и кипения и являются твердыми металлами. Они относительно инертны к коррозии благодаря покрывающей их поверхность прочной оксидной пленке, которая защищает расположенный под ней металл. Тонкий слой Cr_2O_3 на поверхности металлического хрома делает хромовые покрытия эффективным средством защиты для менее устойчивых металлов, таких, как железо. Наряду с V эти три металла используются главным образом в качестве легирующих добавок в сталях. Ванадий придает стали ковкость, а также сопротивляемость статическим и ударным нагрузкам. Хром позволяет получать нержавеющие стали, стойкие к коррозии, молибден упрочняет сталь, а вольфрам используется для изготовления инструментальных сталей, сохраняющих твердость даже при нагреве до красного каления.

Хром(III) – наиболее распространенное состояние окисления хрома. Хром(II) – хороший восстановитель, а Cr(IV) – хороший окислитель. Как и следует ожидать, кислотность оксидов хрома изменяется в зависимости от его степени окисления: CrO_3 обладает кислотными свойствами, Cr_2O_3 – амфотерными, а CrO и $Cr(OH)_2$ – основными. Распространенным оксианионом хрома является желтый хромат-ион, CrO_4^{2-}, который в кислом растворе димеризуется с образованием оранжевого бихромат-иона:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Бихромат-ион – сильный окислитель, и реакция его восстановления в Cr^{3+} имеет большой положительный восстановительный потенциал:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \mathscr{E}^\circ = +1{,}33\ \text{В}$$

Этот же химический факт можно выразить, сказав, что реакция окисления Cr^{3+} в бихромат-ион имеет низкий отрицательный окислительный потен-

циал, т.е. что реакция

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \quad \mathscr{E}^\circ = -1.33\ \text{В}$$

самопроизвольно протекает в противоположном направлении.

Группа марганца и перманганат-ион

В триаде Mn Tc Re марганец играет самую важную роль. Рений открыли в 1925 г., а технеций был первым элементом, полученным искусственным путем. В 1937 г. Перье и Сегре обнаружили технеций в образце Mo, который подвергался облучению дейтронами (частицами $^2_1H^+$) на циклотроне в Беркли (США) в экспериментах, проводившихся Эрнестом Лоуренсом (по имени которого, кстати, назван элемент 103). Новый элемент получил название технеций от греческого «технотос», что означает «искусственный».

Металлический Mn используется главным образом для придания твердости и прочности сталям. Для марганца известны состояния окисления от +2 до +7, наиболее важными из них являются низшее и высшее состояния окисления. В отличие от Ti^{2+}, V^{2+} и Cr^{2+} ион Mn^{2+} обнаруживает небольшую склонность к переходу в высшие состояния окисления. Он сильно сопротивляется окислению и является плохим восстановителем. Марганец(II) в воде образует розовый октаэдрический комплекс $Mn(H_2O)_6^{2+}$, а его соли $MnSO_4$ и $MnCl_2$ тоже имеют розовую окраску. Состояния окисления от Mn(III) до Mn(VI) встречаются редко, исключение составляет только наиболее распространенная в природе марганцевая руда MnO_2. Марганец(VI) существует в виде манганат-иона, MnO_4^{2-}. Состояние Mn(VII) является наиболее важным: в этом состоянии марганец входит в состав *перманганат-иона*, MnO_4^-, обладающего пурпурной окраской. Перманганат-ион – один из наиболее сильных среди распространенных окислителей; его восстановительный потенциал равен +1,49 В.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad \mathscr{E}^\circ = +1.49\ \text{В}$$

Еще раз отметим, что вещество с высоким положительным восстановительным потенциалом или низким отрицательным окислительным потенциалом должно быть хорошим окислителем, потому что оно имеет тенденцию к самопроизвольному переходу в восстановленную форму.

Растворы перманганат-иона используются в качестве дезинфицирующего средства. (Одна из непривлекательных комедий, разыгравшихся во время второй мировой войны, отразилась в горьком замечании по поводу медицинского обслуживания, доступного американским рядовым солдатам: «Когда вы обращаетесь в медчасть первый раз, вам дают две таблетки аспирина; во второй раз вам окрашивают десны в пурпурный цвет. Если вы появитесь там снова, вас арестуют за неуважение к офицеру». Пурпурный цвет, разумеется, имел $KMnO_4$.) Марганец является прекрасным примером зависимости химических свойств элемента от его сос-

тояния окисления. Марганец(II) существует в растворе в виде катиона и имеет оксид MnO с основными свойствами, а также гидроксид $Mn(OH)_2$. В отличие от этого в высших состояниях окисления +6 и +7 он существует в форме анионов MnO_4^{2-} и MnO_4^-, соответствующих кислотным оксидам MnO_3 и Mn_2O_7.

Триада железа и платиновые металлы

В группе VIII сходство между элементами одного периода, Fe, Co и Ni, больше, чем сходство между каждым из них и соответствующими элементами второго и третьего рядов переходных металлов. Все девять обсуждаемых элементов обычно подразделяют на три триады: Fe–Co–Ni и триады легких и тяжелых платиновых металлов Ru–Rh–Pd и Os–Ir–Pt. Железо, кобальт и никель имеют валентные электронные конфигурации d^6s^2, d^7s^2 и d^8s^2 соответственно. Все они обнаруживают главным образом состояния окисления +2 и +3. (Состояние окисления +3 у никеля встречается очень редко.) Железо является одним из наиболее важных конструкционных металлов. Многие другие переходные металлы играют важную роль главным образом как легирующие добавки к сплавам железа. Железо добывают из трех наиболее распространенных оксидных руд: лимонитовых, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, гематитовых, Fe_2O_3, и магнетитовых, Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$. Железо получают в доменной печи восстановлением при высокой температуре оксидом углерода, CO, образующимся из кокса. Продуктом доменного процесса является чугун, содержащий 3–4% углерода. Для удаления большей части этого углерода используется мартеновский или бессемеровский процесс, в котором углерод выгорает при продувании кислорода (воздуха) через расплавленный чугун; таким способом получают стали с содержанием углерода 0,1–1,5%.

В сущности железо обладает не большей реакционной способностью, чем другие обсуждавшиеся выше переходные металлы. Однако, к сожалению, оксиды железа непрочно пристают к поверхности металлического железа. Ржавчина (оксид железа) отслаивается по мере образования и предоставляет возможность новой поверхности металла реагировать с окружающей средой. Содержащая хром нержавеющая сталь больше сопротивляется коррозии, но для защиты железа чаще используются покрытия из хрома, олова, никеля или красок. Соединения железа(II) обычно имеют зеленую окраску, а гидратированный ион железа(III), $Fe(H_2O)_6^{3+}$, окрашен в бледно-фиолетовый цвет. В состояниях окисления +2 и +3 железо образует октаэдрические комплексы с цианидными ионами, $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$. Традиционные названия этих ионов – *ферроцианид* и *феррицианид*. Согласно современной систематической номенклатуре, их называют *гексацианоферрат*(II) и *гексацианоферрат*(III). Номенклатура комплексных ионов излагается в гл. 20.

Кобальт в растворе существует главным образом в виде катиона с зарядом +2, поскольку Co^{3+} – прекрасный окислитель и обладает сильной

склонностью к восстановлению в Co^{2+}:

$$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+} \quad \mathscr{E}^\circ = +1{,}84\ В$$

Но во многих октаэдрических комплексах кобальта(III) лиганды (ионы или молекулы, присоединенные к Co) повышают его устойчивость к восстановлению. Никель в состоянии окисления +2 образует октаэдрические и плоские квадратные комплексы. Многие соли Ni(II), а также его гидратированный катион имеют зеленую окраску. Плоские квадратные комплексы никеля обычно окрашены в красный или желтый цвет.

Металлы, относящиеся к легкой и тяжелой платиновым триадам, встречаются довольно редко, и их реакции еще недостаточно полно изучены. Все они обладают сравнительно низкой реакционной способностью и в природных условиях встречаются в виде свободных металлов. Наиболее важное значение для них имеют состояния окисления +2, +3 и +4, находясь в которых эти металлы образуют в растворе октаэдрические или плоские квадратные комплексы. Комплексные ионы Pt(IV) и Ir(III) имеют структуры октаэдра. Комплексы Pt(II) имеют плоское квадратное строение. Ион тетрахлороплатината(II), $PtCl_4^{2-}$, обнаруживает большую склонность к связыванию с серой в белках и используется для получения производных белков, включающих тяжелые атомы, с целью проведения их рентгеноструктурного анализа.

Металлы, используемые в монетных сплавах

Медь, серебро и золото несколько выпадают из общей для переходных металлов закономерности по своему электронному строению с валентной конфигурацией $d^{10}s^1$. Они характеризуются более низкими температурами плавления и кипения, чем предшествующие им переходные элементы, и являются довольно мягкими металлами. Проявление таких свойств соответствует закономерной тенденции к ослаблению металлических связей, обнаруживаемой начиная с группы VIБ (Cr – Mo W). Эта тенденция объясняется постепенным уменьшением числа неспаренных *d*-электронов у атомов металлов второй половины переходных рядов. Медь, серебро и золото обладают очень большой электро- и теплопроводностью, поскольку их электронное строение обусловливает высокую подвижность *s*-электронов. Эти металлы ковки, пластичны и инертны и могут находиться в природе в металлическом состоянии. Они встречаются довольно редко и поэтому имеют высокую стоимость, но все же распространены значительно больше, чем платиновые металлы. Относительно большая распространенность и возможность существования этих металлов в природе в несвязанном виде послужили причиной того, что они явились первыми металлами, с которыми познакомился человек и которые он научился обрабатывать. По-видимому, первым металлом, который стали восстанавливать из его руды, была медь. Металлургия началась с открытия того, что сплав меди с оловом (естественно встречающаяся примесь) дает намного более твердый материал – бронзу. Медные предметы были найдены

в раскопках самых древних поселений на Среднем Востоке, имеющих возраст 9000–8000 лет. Бронза была известна в шумерских городах Ур и Эриду за 3500 лет до н.э., приблизительно в то время, когда зародилась письменность.

Медь, серебро и золото в гораздо большей мере послужили причиной распрей и борьбы за их обладание, чем другие элементы. Еще столетие назад они использовались главным образом в связи со своими символическими и декоративными качествами. В наше время физические свойства Ag и Au – высокая электро- и теплопроводность, а также коррозионная устойчивость – приобрели столь большое значение, что эти металлы невозможно продолжать использовать в их традиционной роли основы монетных сплавов. Золото сейчас используется для покрытия внешних поверхностей самых ответственных деталей искусственных спутников Земли.

Медь, серебро и золото мало напоминают щелочные металлы, с которыми их можно было бы сопоставить на основании рассмотрения короткопериодной формы периодической таблицы Менделеева (см. рис. 7-1). Медь обнаруживает в растворах главным образом состояние окисления + 2 и в меньшей степени + 1. Серебро, наоборот, чаще имеет в растворе состояние окисления + 1, а состояния окисления + 2 и + 3 могут возникать только в предельно окислительных условиях. Для золота в растворе характерна степень окисления + 3 и реже + 1. Все три металла имеют небольшие отрицательные окислительные потенциалы, обусловливающие их инертность и сопротивляемость к окислению:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}34\ \text{В}$$

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^- \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}80\ \text{В}$$

$$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^- \qquad \mathscr{E}^\circ = -1{,}42\ \text{В}$$

Медь(I) неустойчива в растворе и самопроизвольно диспропорционирует на Cu(0) и Cu^{2+}. Однако при комплексообразовании она стабилизуется; в качестве примера приведем $CuCl_2^-$. В твердом соетоянии Cu(I) существует в составе очень плохо растворимых соединений Cu_2O и Cu_2S, являющихся самыми распространенными медными рудами. Химия Cu(II) аналогична химии других переходных металлов в состоянии окисления + 2. Для гидратированного иона Cu(II) характерна голубая окраска, а для иона тетрамминмеди(II), $Cu(NH_3)_4^{2+}$,–ярко-синяя. Последний комплекс имеет плоскую квадратную структуру. Серебро(I) образует такие комплексы, как $AgCl_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$ и $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, а Au(III) дает очень устойчивый комплекс $AuCl_4^-$.

Химия фотографического процесса

Все галогениды серебра, кроме AgF, светочувствительны и используются в фотографическом процессе (рис. 10-4). При изготовлении фотопленки тонкоизмельченные кристаллы AgBr в желатиновой эмульсии нано-

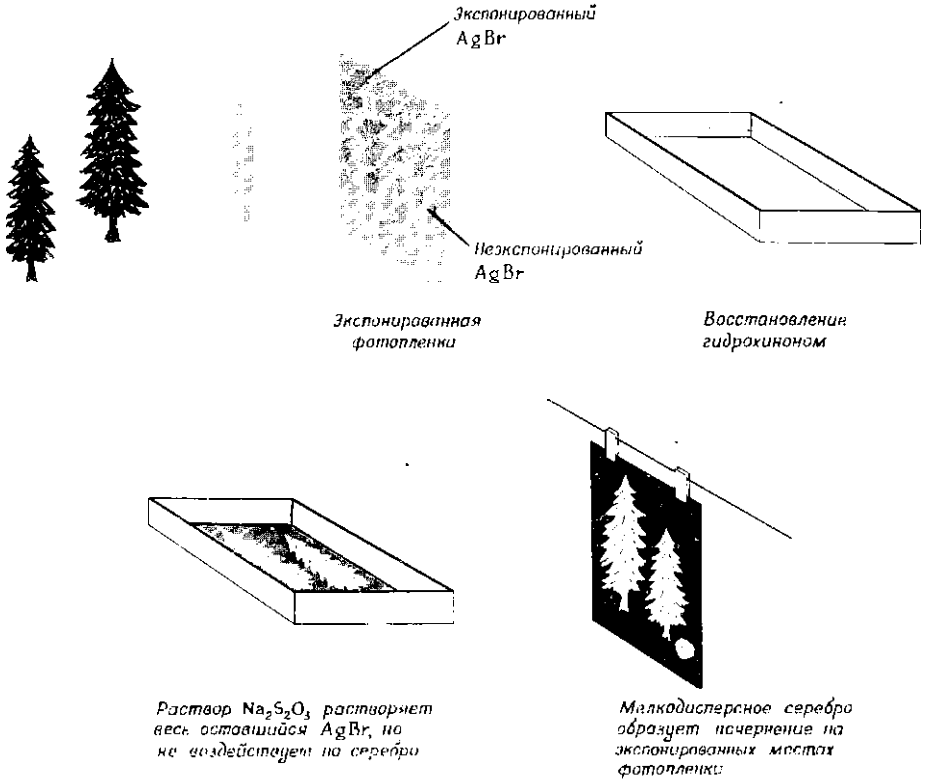


Рис. 10-4. Фотографический процесс. Экспонирование (воздействие света) делает галогенид серебра, содержащийся в фотографической эмульсии на поверхности пленки, более чувствительным к восстановлению серебра при последующей обработке «проявителем», в состав которого входит восстановитель. Когда невосстановленный галогенид серебра вымывается из фотоэмульсии в процессе «закрепления», на фотопленке возникает негативное изображение объекта съемки, образованное мелкодисперсными остатками восстановленного серебра.

сят на поверхность пленки. Свет от изображения в фотокамере взаимодействует с кристаллическим AgBr, и в результате плохо изученного процесса, в котором, по-видимому, играют важную роль дефекты кристаллической структуры, образуются кристаллы, чувствительные к восстановлению. Экспонированное AgBr восстанавливается в проявителе мягким органическим восстановителем, например гидрохиноном

$$AgBr + e^- \text{ (восстановитель)} \rightarrow Ag + Br^-$$

Затем неэкспонированные кристаллики AgBr растворяют и вымывают в растворе тиосульфата натрия, одном из немногих растворов, в которых растворимы галогениды серебра:

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^-$$

(старое название тиосульфата натрия – гипосульфит натрия, поэтому закрепитель часто называют просто гипосульфитом).

Легкоплавкие переходные металлы

Наиболее примечательными свойствами цинка, Zn, кадмия, Cd, и ртути, Hg, является их слабое сходство с остальными металлами. Все эти металлы мягкие и имеют низкие температуры плавления и кипения. Ртуть – единственный металл, представляющий собой при комнатной температуре жидкость. Цинк и кадмий напоминают по химическим свойствам щелочноземельные металлы. Ртуть более инертна и похожа на Cu, Ag и Au. Для всех трех элементов, Zn, Cd и Hg, характерно состояние окисления +2. Ртуть также имеет состояние окисления +1 в таких соединениях, как Hg_2Cl_2. Но ртуть(I) всегда обнаруживается в виде димерного иона Hg_2^{2+}, причем рентгеноструктурные и магнитные исследования показывают, что два атома Hg связаны друг с другом ковалентной связью. Таким образом, ртуть имеет в Hg_2Cl_2 степень окисления +1 лишь в том же формальном смысле, в каком кислород имеет степень окисления −1 в пероксиде водорода H O O H.

Химия элементов этой группы в состоянии окисления +2 совершенно обычна. Оксиды ZnO, CdO и HgO очень слабо растворимы в воде, но хорошо растворяются в сильных кислотах, как это и должно быть для основных оксидов. Однако ZnO растворим также и в сильных основаниях, что свидетельствует о его амфотерности. В данном случае амфотерность, как обычно, связана с небольшими размерами катиона Zn^{2+} и легкостью, с которой он может оттягивать электроны от молекул воды, заставляя их высвобождать протоны.

У элементов рассматриваемой группы *d*-орбитали полностью заполнены, и, таким образом, они завершают ряды переходных элементов. Следующие электроны должны поступать на более высокие по энергии *p*-орбитали, и после этих элементов в соответствующих периодах располагаются типические (непереходные) элементы с быстро изменяющимися вдоль периодов свойствами.

Закономерности в свойствах переходных металлов

Какие систематические закономерности обнаруживаются в свойствах переходных металлов на основании изложенных выше фактов? Сформулируем некоторые из них.

1. При окислении переходных металлов их атомы могут терять из валентной электронной оболочки не больше двух *s*-электронов и все неспа-

ренные *d*-электроны. Поэтому высшая степень окисления для Sc равна +3, и она увеличивается на единицу в каждой следующей группе, достигая максимального значения +7 у Mn. После этого степень окисления вновь уменьшается на единицу у каждого следующего металла (Fe, Co, Ni, Cu), достигая +2 у Zn. Единственным исключением из этого правила является отсутствие степени окисления +5 у Co. Эта особенность Co будет объяснена в гл. 20 при обсуждении комплексов переходных металлов.

2. У переходных металлов проявляются кроме высших и другие степени окисления, среди которых чаще всего встречаются степени окисления +2 и +3.

3. Металлы первого переходного ряда, от Sc до Zn, обнаруживают всевозможные степени окисления. Металлы второго и особенно третьего переходного рядов, от Ln до Hg, проявляют только высшие состояния окисления.

4. Каждый переходный элемент в своем низшем состоянии окисления обладает наиболее выраженными металлическими свойствами, а в высшем состоянии окисления металлические свойства проявляются в минимальной степени. Например, соединения V(III) имеют ионный характер, тогда как V(V) образует много соединений с ковалентными связями. Среди оксидов хрома CrO основный, Cr_2O_3 – амфотерный, а CrO_3 – кислотный. Дихлорид и трихлорид титана, $TiCl_2$ и $TiCl_3$, – ионные кристаллы, а $TiCl_4$ – молекулярная жидкость.

5. В высших состояниях окисления катионы переходных металлов неустойчивы, даже если они координированы молекулами воды. Такие высокие состояния окисления могут стабилизоваться, если они координируются ионами кислорода. Например, Sc^{3+} существует в виде гидратированного иона $Sc(H_2O)_6^{3+}$. Ti(IV) требует стабилизующего влияния таких координирующихся групп, как гидроксид-ион, образуя устойчивый комплекс $Ti(OH)_2(H_2O)_4^{2+}$, а V(V), Cr(VI) и Mn(VII) координируются ионами кислорода, образуя VO_2^+, CrO_4^{2-} и MnO_4^-. Состояния окисления, неустойчивые в растворах, могут стабилизоваться при образовании комплексов типа $CuCl_2^-$.

6. Окислительные потенциалы переходных металлов, соответствующие их окислению в водном растворе до катионов с зарядом +2 или +3, систематически снижаются при увеличении порядкового номера элемента, что связано с возрастающей трудностью удаления электронов из атомов. Энергии ионизации при этом систематически повышаются.

7. Некоторые физические свойства переходных металлов (температуры плавления и кипения, а также твердость) обусловлены числом имеющихся в их атомах неспаренных *d*-электронов. Эти свойства постепенно усиливаются, достигая максимума в группе Mn, а затем снова уменьшаются с увеличением порядкового номера элементов.

10-8. ЗАПОЛНЕНИЕ *f*-ОРБИТАЛЕЙ: ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

После того как порядковый номер элементов достигает 57, энергия 4*f*-орбиталей становится достаточно низкой, чтобы они могли использоваться для заселения электронами в атомах. Таким образом, после бария в шестом периоде начинается последовательное заселение электронами 4*f*-орбиталей, которое происходит у атомов 14 лантаноидных металлов. Подобно этому, в седьмом периоде после $Z = 89$, когда 5*f*- и 6*d*-орбитали приобретают практически одинаковую энергию, возникает 14 актиноидных металлов, в атомах которых происходит последовательное заселение электронами 5*f*-орбиталей. Электронные конфигурации атомов, принадлежащих этим двум рядам внутренних переходных металлов, показаны на рис. 9-3. Как и при заселении *d*-орбиталей у переходных металлов, заселение *f*-орбиталей также сопровождается отклонениями от строгой закономерности, причем такие отклонения чаще встречаются у актиноидов, чем у лантаноидов. Но и в этом случае достаточно запомнить лишь общую закономерность, отложив обсуждение отклонений от нее на более позднее время. (Укажем только, что поскольку первый элемент в каждом из рядов *f*-элементов — La и Ac — имеет валентную конфигурацию d^1 вместо f^1, то иногда считается, что эти ряды начинаются с Ce и Th, как это указано, например, в таблице периодической системы, помещенной на внутренней стороне обложки этой книги.)

Все лантаноиды и актиноиды обладают типичными металлическими свойствами, характерным блеском и высокой электропроводностью. Они имеют большую реакционную способность, и их окислительные потенциалы принимают значения порядка 2–3 В. Из-за наличия высоких окислительных потенциалов (и низкой первой энергии ионизации) эти металлы быстро тускнеют на воздухе и легко реагируют с водой, вытесняя из нее водород.

Наиболее важным свойством лантаноидов является их большое сходство между собой. Это сходство обусловлено главным образом тем, что последовательное заселение электронами касается низколежащих *f*-орбиталей, что вызывает лишь небольшие изменения атомных и ионных радиусов ($\sim 0{,}01$ Å) при переходе к каждому следующему элементу данного ряда. Преобладающим состоянием окисления у лантаноидов и в меньшей мере у актиноидов является состояние окисления $+3$; почти все соединения этих элементов представляют собой ионные соли, содержащие дискретные ионы с зарядом $+3$. Большое сходство лантаноидов друг с другом приводит к тому, что в природе они всегда встречаются вместе и с трудом поддаются разделению.

Актиноиды отличаются от лантаноидов тем, что все они радиоактивны. (Единственный радиоактивный лантаноид — прометий, элемент с $Z = 61$.) Трансурановые актиноиды (от $Z = 93$ до $Z = 103$) являются искусственными элементами.

10-9. ЗАПОЛНЕНИЕ *p*-ОРБИТАЛЕЙ: ТИПИЧЕСКИЕ (НЕПЕРЕХОДНЫЕ) ЭЛЕМЕНТЫ

После перерыва в заселении *p*-орбиталей у элементов четвертого и следующих периодов, связанного с включением в эти периоды переходных и внутренних переходных металлов, оно возобновляется (как у B и Al во втором и третьем периодах) и продолжается до окончательного заполнения *p*-орбиталей. Щелочные и щелочноземельные металлы характеризуются плавным изменением свойств в пределах каждой группы. Свойства переходных металлов тоже плавно изменяются в пределах каждого ряда. Но начиная с группы IIIA наблюдаются резкие изменения свойств элементов в каждой группе, хотя эти изменения осуществляются закономерно во всей остальной части периодической системы. Здесь происходят резкие изменения свойств элементов от типично металлических к типично неметаллическим. Некоторые из подобных закономерностей показаны в табл. 10-5 и 10-6.

В табл. 10-5 указаны температуры плавления галогенидов Li, Be, B и C. Галогениды Li ионные соединения. Их температура плавления

Таблица 10-5

Температуры плавления галогенидов элементов второго периода

Галоген	Температура плавления при различном X, °C				
	F	Cl	Br	I	
LiX	842	614	547	450	Ионные
BeX_2	800[a]	405	490	510	Ковалентные
BX_3	−127	−107	−46	50	
CX_4	−184	−23	90	Разлагается	

[a] Кристалл BeF_2 состоит из протяженных цепочек, удерживаемых вместе ионными силами.

уменьшается по мере утяжеления анионов, поскольку большие анионы не могут достаточно сильно сближаться с ионами Li^+ и связываться с ними большими электрическими силами. Тетрагалогениды углерода обнаруживают противоположную тенденцию. Они являются ковалентными молекулярными соединениями, среди которых соединения с наибольшими молекулами имеют самую высокую температуру плавления, поскольку для нарушения взаимодействия между ними требуется большая тепловая энергия. Аналогичное поведение обнаруживается и у ковалентных тригалогенидов бора. Бериллий, как уже упоминалось выше, обладает промежуточными свойствами. С элементами близкой к нему электроотрицательности он дает ковалентные соединения. С сильно электроотрицательным фтором Be образует длинные цепи, подобные имеющимся в $BeCl_2$. Но поскольку

фтор – сильно электроотрицательный элемент, в BeF_2 на атомах Be возникает положительный заряд, а на атомах F – отрицательный заряд. Поэтому ковалентно связанные цепи взаимодействуют друг с другом посредством ионных сил.

Таблица 10-6

Свойства соединений элементов, располагающихся в периодической системе на границе между металлами и неметаллами

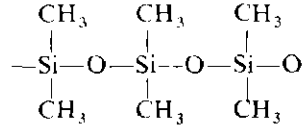
$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4
Ковалентно связанные молекулярные цепочки, удерживаемые вместе в кристалле и жидкости межмолекулярными силами. Узкий диапазон жидкого состояния: т. пл. 400 °C, т. кип. 520 °C. Образует димер Be_2Cl_4	Молекулярный газ; т. пл. −107 °C, т. кип. 13 °C. Полностью гидролизуется в растворе	Молекулярный газ при T выше 76,8 °C. Инертен в воде
BeF_2	BF_3	CF_4
Ковалентно связанные молекулярные цепочки, удерживаемые вместе в кристалле ионными силами; т. пл. 800 °C. В растворе образует комплексный ион BeF_4^{2-}	Молекулярный газ; т. пл. −127 °C. В растворе образует комплексный ион BF_4^-	Молекулярный газ; т. пл. −184 °C. Инертен в воде
$Be(OH)_2$	$B(OH)_3$	CO_2
Амфотерный гидроксид	Борная кислота. Образует полимерные ионы	Газообразный кислотный оксид
$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$
Ионный кристалл; т. пл. 708 °C, т. кип. 1412 °C	Ковалентный каркасный кристалл; сублимирует при 178 °C. Образует димер Al_2Cl_6	Летучая молекулярная жидкость; т. пл. −70 °C, т. кип. 57,6 °C. Полностью гидролизуется в воде
MgF_2	AlP_3	SiF_4
Ионный кристалл; т. пл. 1266 °C, т. кип. 2239 °C	Ионный кристалл; т. пл. 1040 °C. Образует в растворе комплексный ион AlF_6^{3-}	Молекулярный газ; т. пл. −90 °C. Образует в растворе комплексный ион SiF_6^{2-}
$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	SiO_2
Основной гидроксид	Амфотерный гидроксид	Твердый кислотный оксид. Образует полимерные анионы

В табл. 10-6 показаны свойства соединений элементов, занимающих пограничную область периодической системы – между элементами с металлическими свойствами и элементами с неметаллическими свойствами. Отметим, что пограничные элементы располагаются в периодической таблице по диагонали: амфотерные свойства Be из группы IIA проявляются в следующей группе на период позже – у Al вместо B. Бор представляет собой неметаллический элемент и образует ковалентные связи в соединениях, где он находится в состоянии окисления +3. Алюминий также может образовывать ковалентные связи, но это несомненно металлический элемент. Кислотный оксид B_2O_3 образует в воде борную кислоту:

$$\frac{1}{2}B_2O_3 + \frac{5}{2}H_2O \rightarrow B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$$

Оксид алюминия, Al_2O_3, обладает амфотерными свойствами, а оксиды Ga, In и Tl – основными свойствами. За исключением бора, остальные элементы группы IIIA являются металлами. Галлий имеет единственное состояние окисления +3, и его химия очень напоминает химию Al; In проявляет состояния окисления +3 и +1; Tl также встречается в обоих этих состояниях окисления, но чаще имеет степень окисления +1.

Сходство между элементами одной группы становится еще менее очевидным в группе IVA. Углерод представляет собой неметалл, который почти всегда образует четыре ковалентные связи с другими элементами. Его атомы полимеризуются в цепи, давая так называемые органические соединения, и могут образовывать друг с другом не только простые, но и кратные ковалентные связи. Кремний – неметалл, обладающий некоторыми металлическими свойствами, включая серебристый блеск. Он образует ограниченное число гидридов, называемых **силанами**, которые являются аналогами углеводородов и имеют общую формулу Si_xH_{2x+2}. Но такие цепи ограничены предельным значением x = 6, и даже силаны с низкой молекулярной массой реагируют с галогенами и кислородом со взрывом. Кремний образует еще один класс полимеров – **силоксаны**, в которых атомы Si связаны через мостиковые атомы кислорода:



Силоксаны – химически инертные соединения, они обладают водоотталкивающими свойствами, являются изоляторами и устойчивы к нагреванию. Вопреки тому что пишут о них в научно-фантастической литературе, силоксаны нельзя рассматривать как подходящую альтернативу углерода в образовании каких-либо форм жизни, по крайней мере в земных условиях.

Германий относится к числу семиметаллов (металлоидов), а олово и свинец – к металлам. В соединениях с элементами группы кислорода и галогенами углерод и кремний проявляют степень окисления +4. Например, углерод находится в состоянии окисления +4 в CCl_4, CO_2 и CS_2. Германий и олово имеют степени окисления +4 и +2, а химия свинца полностью относится к его состоянию окисления +2.

Аналогичное поведение обнаруживается и у элементов группы VA, но граница между металлами и неметаллами в этой группе проходит ниже. Азот и фосфор являются неметаллами, химия их ковалентных соединений и возможные состояния окисления определяются наличием пяти валентных электронов в конфигурации s^2p^3. Азот и фосфор чаще всего имеют степени окисления −3, +3 и +5. Мышьяк As и сурьма Sb – семиметаллы, образующие амфотерные оксиды, и только висмут обладает металлическими свойствами. Для As и Sb наиболее важным является состояние окисления +3. Для Bi оно единственно возможное, если не считать степеней окисления, проявляемых в некоторых чрезвычайно специфических условиях. Висмут не может терять все пять валентных электронов: требуемая для этого энергия слишком велика. Однако он теряет три 6*p*-электрона, образуя ион Bi^{3+}.

Изменение свойств элементов в группе VIA происходит аналогично тому, как это имеет место в группе VA. Кислород и сера являются неметаллами. Кислород проявляет большую электроотрицательность и имеет почти всегда степень окисления −2, за исключением степени окисления в соединении OF_2 и пероксидах. Для серы характерна степень окисления −2, иногда она может находиться в нескольких состояниях с положительными степенями окисления, главным образом +4 и +6. Селен и теллур – семиметаллы, но по химическим свойствам напоминают серу. Полоний – редкий радиоактивный элемент, имеет высокую электропроводность, характерную для металлов.

У элементов группы VIIA утрачиваются все металлические свойства: все галогены – типичные неметаллы. Их атомам не хватает всего одного электрона для завершения замкнутой электронной оболочки, присущей атомам благородных газов, и они легко восстанавливаются до анионов с электронной конфигурацией s^2p^6. Приведем восстановительные потенциалы галогенов:

$$F_2 + 2e \rightarrow 2F^- \qquad \mathscr{E}^\circ = +2{,}86\ \text{В}$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad \mathscr{E}^\circ = +1{,}36\ \text{В}$$
$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad \mathscr{E}^\circ = +1{,}09\ \text{В}$$
$$I_2 + 2e \rightarrow 2I \qquad \mathscr{E}^\circ = +0{,}54\ \text{В}$$

Для Cl, Br и I известны все нечетные степени окисления от −1 до +7. Но F, подобно O, слишком электроотрицателен, чтобы проявлять положительные степени окисления, и встречается только в состоянии окисления −1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомам в соединениях и комплексных ионах приписывают **степень окисления**, чтобы иметь возможность описывать перенос электронов при химических реакциях. Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции основывается на требовании выполнения закона сохранения заряда (электронов). Высшая степень окисления атома, как правило, увеличивается с ростом порядкового номера элемента в пределах периода. Например, в третьем периоде наблюдаются такие степени окисления: Na^{+} (+1), Mg^{2+} (+2), Al^{3+} (+3), $SiCl_4$ (+4), PF_5(5), SF_6 (+6) и ClO_4^- (+7). Степень окисления атома часто называется **состоянием окисления** атома (или элемента) в соединении. Реакции, в которых происходят изменения состояний окисления атомов, называются **окислительно-восстановительными реакциями**. В таких реакциях частицы, степень окисления которых возрастает, называются **восстановителями**, а частицы, степень окисления которых уменьшается, называются **окислителями**. В окислительно-восстановительной реакции происходит перенос электронов от восстановителя к окислителю. Частицы, подверженные самопроизвольному окислению — восстановлению, называются **диспропорционирующими**. В полном уравнении окислительно-восстановительной реакции суммарное число электронов, теряемых восстановителем, равно суммарному числу электронов, приобретаемых окислителем. **Грамм-эквивалент** окислителя или восстановителя равен отношению его молекулярной массы к изменению степени окисления в рассматриваемой реакции. Нормальность раствора окислителя или восстановителя определяется как число его эквивалентов в 1 л раствора. Следовательно, нормальность раствора окислителя или восстановителя зависит от того, в какой реакции участвует это вещество.

Способность вещества терять электроны в водном растворе характеризуется его **окислительным потенциалом**. Способность вещества присоединять электроны в водном растворе характеризуется его **восстановительным потенциалом**. Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, атомы которых имеют электронную валентную конфигурацию s^1) обладают высокими окислительными потенциалами, соответствующими образованию гидратированных катионов с зарядом +1 [$Li(тв.) \rightarrow Li^+ + e$; $\mathscr{E}^\circ = +3.05$ В]. Щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, атомы которых имеют валентную электронную конфигурацию s^2) также обладают большими окислительными потенциалами, соответствующими образованию гидратированных катионов с зарядом +2 [$Ca(тв.) \rightarrow Ca^{2+} + 2e$; $\mathscr{E}^\circ = +2.76$ В]. Галогены обладают высокими восстановительными потенциалами, соответствующими образованию галогенид-ионов ($F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$; $\mathscr{E}^\circ = +2.86$ В).

Граница между металлами и неметаллами в периодической таблице проходит в диагональном направлении, смещаясь направо и вниз приблизительно от Be и B к Po и At. Оксиды элементов, расположенных на этой границе или вплотную к ней, часто проявляют **амфотерные свойства** (кислотные в одних условиях и основные в других). К числу оксидов с амфо-

терными свойствами относятся, например, BeO и Al_2O_3. У переходных металлов наблюдаются плавные изменения температур плавления и кипения, твердости и наиболее распространенной степени окисления, причем все эти свойства могут быть связаны с числом неспаренных *d*-электронов. Вследствие **лантаноидного сжатия** элементы-аналоги второго и третьего переходных рядов более сходны по размеру и химическим свойствам, чем элементы-аналоги первого и второго переходных рядов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какова степень окисления Co в K_3COF_6? В K_2CoI_4?
2. Какова степень окисления серы в сернистой кислоте, H_2SO_3, и в серной кислоте, H_2SO_4? Какова степень окисления азота в азотистой кислоте, HNO_2, и азотной кислоте, HNO_3? Как степени окисления связаны с названиями кислот?
3. Степень окисления – удобное понятие для подсчета переноса электронов между атомами; им можно пользоваться даже в тех случаях, когда реакция в действительности не приводит к полному удалению электрона от одного атома и полному переносу его на другой атом. При составлении полных уравнений окислительно-восстановительных реакций должен соблюдаться закон сохранения зарядов: в химической реакции электроны не создаются и не исчезают. Поясните, каким образом из этого закона следует 8-е правило, сформулированное в разд. 10-1, согласно которому в химических реакциях должна сохраняться сумма степеней окисления всех атомов.
4. Каким образом 5-е правило, сформулированное в разд. 10-1 и касающееся относительных степеней окисления неметаллических элементов, следует из того, что сказано в гл. 9 об энергии ионизации и сродстве к электрону этих элементов?
5. Как связаны с номером группы типических (непереходных) элементов их наиболее распространенные степени окисления?
6. Какая закономерность наблюдается для высших степеней окисления в рядах переходных металлов?
7. Является ли вещество, отдающее свои электроны в некоторой реакции, окислителем или восстановителем? Окисляется оно или восстанавливается? Увеличивается или уменьшается его степень окисления в этой реакции?
8. Укажите грамм-эквивалент серной кислоты, H_2SO_4, в каждом из следующих процессов:
   а) окислительно-восстановительная реакция, в которой сульфат-ион превращается в сульфит-ион;
   б) окислительно-восстановительная реакция, в которой сульфат-ион превращается в сульфид-ион.
9. Какова нормальность 0,1 М раствора серной кислоты в каждом из трех процессов, перечисленных в вопросе 8?

10. Воображаемый элемент турбидий, Tu, имеет окислительный потенциал

$$Tu \rightarrow Tu^{3+} + 3e^- \quad \mathscr{E}^\circ = -3{,}00\ В$$

Является ли турбидий хорошим окислителем? Является ли он хорошим восстановителем? Может быть неверно и то, и другое? Является ли хорошим окислителем ион Tu^{3+}? Является ли он хорошим восстановителем? Или же неверно и то, и другое?

11. В чем различие между окислительными и восстановительными потенциалами?
12. Почему Li и Na не встречаются в свободном виде в природе, а Ag и Au встречаются?
13. Из какого металла, Na или Cs, удается выбить электроны светом с большей длины волны? Объясните ответ.
14. Какой элемент, Be или Ba, обладает более выраженными металлическими свойствами? На основании каких фактов вы отвечаете на этот вопрос? Объясните ваш ответ исходя из рассмотрения электронных конфигураций атомов.
15. Почему кальций тверже калия?
16. Почему BeO обладает амфотерными свойствами? Что этот термин означает применительно к химическим свойствам?
17. Что называется лантаноидным сжатием? Чем оно объясняется? К каким наблюдаемым химическим проявлениям оно приводит?
18. Учитывая, что первые электроны после образования замкнутой оболочки благородного газа криптона, Kr, поступают в рубидии, Rb, и стронции, Sr, на 5*s*-орбиталь, объясните, почему Zn^{2+} имеет валентную электронную конфигурацию $4d^2$, а не $5s^2$, как Sr?
19. Как изменяется высшая степень окисления с увеличением порядкового номера элементов в первом ряду переходных металлов, от Sc до Zn?
20. Какое из нескольких различных состояний окисления переходного металла обычно характеризуется наиболее металлическими свойствами в его соединениях? Приведите пример.
21. Какие состояния окисления – высокие или низкие – приобретают более важную роль у переходных металлов одной группы с увеличением их порядкового номера? Как объяснить такое поведение переходных металлов?
22. Каким образом окраска химического вещества связана с электроиными переходами между его энергетическими уровнями?
23. Почему соединения переходных металлов чаще обладают окраской, чем соединения типических (непереходных) элементов?
24. В чем заключается важное в экономическом отношении отличие оксидов Cr, Ni, Cu, Al и оксидов многих других металлов от оксида железа? Вообразите, как изменился бы окружающий нас мир, если бы этого отличия не существовало. Какая важная отрасль химической промышленности вынуждена была бы прекратить свое существование?
25. Почему Zn, Cd и Hg имеют столь низкие температуры плавления по сравнению с Cr, Mo и W?

26. Почему элементы, образующие амфотерные оксиды, лежат на диагонали периодической таблицы (Be, Al, Ge, Sb), а не входят в одну группу, которая отделяла бы металлы от неметаллов?
27. Как изменяется металлический характер у элементов одной группы периодической системы?
28. Являются ли галогены хорошими восстановителями или окислителями?
29. Какие особенности электронного строения объясняют высокую электропроводность таких металлов, как Cu, Ag и Au?
30. Назовите важнейшие состояния окисления азота и фосфора.

ЗАДАЧИ

Степени окисления

1. Ксенон образует несколько неионных соединений с фтором и кислородом. Укажите степень окисления центрального атома Xe в каждом из следующих соединений: XeO_4, XeF_2, XeO_3, XeF_4, XeF_6.
2. Ксенон может также образовывать несколько ионных соединений, включая $CsXeF_7$ и Cs_2XeF_8. Какие ионы содержатся в каждом из этих соединений? Каковы ионный заряд и степень окисления Xe в каждом ионе, содержащем Xe?
3. Какова степень окисления центрального атома в каждом из следующих ионов или молекул: $Co(CN)_6^{3-}$, $PtCl_6^{2-}$, CO_3^{2-}, SF_4?
4. Какова степень окисления азота в каждом из следующих ионов или молекул: NH_3, N_2H_4, NO, NO_2, NO_2^-, NO_3^-?
5. Какова степень окисления платины в комплексном ионе $PtCl_4^{2-}$?
6. Укажите степени окисления атомов в следующих химических веществах: а) золото, Au; б) иод, I_2; в) хлорид бария, $BaCl_2$; г) этан, C_2H_6; д) монооксид олова, SnO; е) диоксид олова, SnO_2; ж) оксид азота(I), N_2O; з) пентоксид фосфора, P_2O_5; и) гидроксид магния, $Mg(OH)_2$; к) сернистая кислота, H_2SO_3; л) теллуровая кислота, H_6TeO_6; м) хлорноватистая кислота, HClO; н) хлорная кислота, $HClO_4$; о) бихромат-ион, $Cr_2O_7^{2-}$; п) цианид-ион CN^-.
7. Укажите степень окисления подчеркнутого элемента в молекуле: $\underline{V}O_2^+$, $\underline{P}_2O_7^{4-}$, $\underline{P}H_3$, $K\underline{N}O_2$, $H_2\underline{O}_2$, $Li\underline{H}$, $Mg_3\underline{N}_2$, $\underline{N}F_3$, $\underline{I}Cl_5$, $\underline{Ag}(NH_3)_2^+$.

Уравнения окислительно-восстановительных реакций

8. Чему равен суммарный ионный заряд в каждой части уравнения реакции

$$MnO_2 + I^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + H_2O$$

после того, как этому уравнению будет придан окончательный вид? Какой элемент в данной реакции окисляется? Какой элемент восстанавливается?

9. Для каждой из указанных ниже реакций перечислите восстанавливаемое вещество, окисляемое вещество, восстановитель и окислитель:

а) $6H^+ + 2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

б) $8H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6HI \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

в) $3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$

10. Фосфин, PH_3, представляет собой бесцветный сильно ядовитый газ с запахом гнилой рыбы; он образуется в небольших количествах при разложении растительных и животных организмов во влажной среде, например на сырых кладбищах. Одновременно образуются следы P_2H_4, которые вызывают возгорание PH_3 на воздухе, что приводит к появлению бледных, мерцающих языков пламени, известных под названием «кладбищенских огней». В лабораторных условиях фосфин можно получить добавлением воды к фосфиду кальция. Составьте полное уравнение этой реакции. Укажите степени окисления каждого из участвующих в ней элементов.

11. Составьте полное уравнение реакции

$$MnO_4^- + H^+ + H_2S \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + S$$

Какова степень окисления Mn в MnO_4^-? Какой элемент в указанной реакции окисляется? Какой элемент выступает в ней в роли окислителя? Окисляется или восстанавливается последний элемент?

12. Завершите составление уравнений указанных ниже реакций, пользуясь методом учета изменений степеней окисления:

а) $H_2S + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow S + Cr^{3+}$ (в кислом растворе)

б) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$

в) $NO_2^- + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + MnO_2$ (в основном растворе)

г) $NH_3 + ClO^- \rightarrow N_2H_4 + Cl^-$ (в основном растворе)

д) $H_2 + OF_2 \rightarrow H_2O + HF$

е) $MnO_2 + Al \rightarrow Al_2O_3 + Mn$

13. Завершите составление уравнений указанных ниже реакций, пользуясь методом полуреакций:

а) $MnO_2 + KOH + O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$

б) $CuCl_4^{2-} + Cu \rightarrow CuCl_2^-$ (в кислом растворе)

в) $NO_3^- + Zn \rightarrow NH_4^+ + Zn^{2+}$ (в кислом растворе)

г) $ClO_2 \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^-$ (в основном растворе)

д) $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$ (в кислом растворе)

е) $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$ (в кислом растворе)

14. Завершите составление уравнений указанных ниже реакций одним из двух известных вам методом:

а) $H_3PO_4 + CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + CO_2 + H_2O$ (в нейтральном растворе)

б) $MnO_2 + SO_3^{2-} \rightarrow Mn(OH)_2 + SO_4^{2-}$ (в основном растворе)

в) $H^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2SO_3 \rightarrow Cr^{3+} + HSO_4^-$ (в кислом растворе)

г) $MnO_4^- + V^{2+} \rightarrow VO_2^+ + Mn^{2+}$ (в кислом растворе)

д) $FeSO_4 + NaClO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NaCl$ (в растворе серной кислоты)

е) $KNO_2 + KMnO_4 \rightarrow KNO_3 + MnO_2$ (в растворе KOH)

ж) $MnO_4^- + OH^- + I^- \rightarrow MnO_4^{2-} + IO_3^- + H_2O$

з) $KMnO_4 + NH_3 \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$

Молярность, нормальность, окислительно-восстановительные эквиваленты

15. В достаточном количестве воды растворяют 12 г $KMnO_4$, чтобы получился 1 л раствора. Вычислите молярность этого раствора. Раствор разделяют на части и используют в четырех разных реакциях. Реакцию 1 проводят в основном растворе, и ее продуктом является MnO_2. Реакцию 2 проводят в сильно основном растворе и приводят к образованию MnO_4^{2-}. Реакция 3 протекает в кислом растворе и дает Mn^{3+}, а реакция 4 дает Mn^{2+}. Вычислите грамм-эквиваленты $KMnO_4$ и нормальность раствора перманганата калия для каждой реакции.

16. Раствор бихромата калия, $K_2Cr_2O_7$, получен добавлением к 3,52 г этой соли такого количества воды, чтобы заполнилась мензурка объемом 100 мл.

а) Какова молярность полученного раствора?

б) Раствор должен использоваться для титрования, в котором бихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+}. Какова нормальность раствора в этом случае?

17. Определите грамм-эквивалент окислителя, окисляющего Fe^{2+} в Fe^{3+}, если 0,664 г этого вещества полностью реагируют с 23,5 мл 0,540 М раствора Fe^{2+}.

18. а) Сколько эквивалентов содержится в моле H_3PO_4, когда эта кислота реагирует с NaOH с образованием NaH_2PO_4?

б) Сколько эквивалентов содержится в моле H_3PO_4, когда это вещество восстанавливается до H_3PO_2?

19. Газообразный SO_2 в количестве 6,40 г поглощается в 95 мл воды. Когда поглощение окончено, к раствору добавляется столько воды, чтобы его окончательный объем достиг 100 мл. Вычислите для каждой из следующих реакций объем раствора *указанного выше состава*, в котором содержится 1 эквивалент H_2SO_3: а) нейтрализация гидроксидом натрия до получения SO_3^{2-}; б) окисление до SO_4^{2-}; в) восстановление до S^{2-}; г) восстановление до элементарной серы.

20. Кислый раствор содержит 0,10 моль·л$^{-1}$ ионов TiO^{2+}. Какова его нормальность в реакциях: а) с разбавленным раствором NaOH, в ре-

зультате чего образуется TiO_2; б) с разбавленным раствором $FeSO_4$, в результате чего образуется Ti^{3+}; в) с концентрированной H_2SO_4, в результате чего образуется Ti^{4+}?

21. Слабокислый раствор имеет концентрацию 0,01 моль·л$^{-1}$ по Cl_2. Какова его нормальность в реакциях: а) с разбавленным раствором $FeSO_4$, в результате чего образуется Fe^{3+}; б) с разбавленным раствором H_2O_2, в результате чего образуется HClO?
22. При пропускании газообразного хлора через основной раствор иодида калия протекает следующая реакция:

$$KOH + Cl_2 + KI \rightarrow KCl + KIO_3 + H_2O$$

Завершите уравнение этой реакции. Какой объем газообразного Cl_2 необходим для полной реакции с 25 мл 0,1 н. раствора KI в водном растворе KOH при нормальных условиях? (Нормальность KI определяется его восстановительной ролью.)

23. Исходя из уравнения реакции

$$H_2SO_4 + HI \rightarrow H_2S + I_2 + H_2O$$

вычислите число молей серной кислоты, расходуемой в реакции с 25,00 мл 0,100 н. раствора HI (Проверьте сначала, завершено ли указанное выше уравнение реакции.)

24. Когда H_2S взаимодействует с $KMnO_4$ в кислом растворе, происходит реакция

$$MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + S + H_2O$$

Завершите уравнение этой реакции. Если 0,05 н. раствор H_2S используется для титрования 50 мл перманганатного раствора, достижение конечной точки титрования требует 70 мл раствора H_2S. Какова нормальность исходного перманганатного раствора? Какова его молярность?

25. Образец раствора меди объемом 25,00 мл с неизвестной концентрацией обрабатывают избытком иодида калия в кислом растворе, а высвобождающийся иод титруют 0,0250 М раствором тиосульфата натрия. Если для достижения конечной точки титрования требуется 12,50 мл тиосульфатного раствора, то какова молярность исследуемого раствора меди? Указанные выше реакции описываются неполными уравнениями:

$$Cu^{2+} + I^- \rightarrow CuI + I_3^-$$
$$I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

26. Окисление H_2SO_3 в SO_4^{2-} в кислом растворе сопровождается восстановлением IO_3^- до I_2. Составьте полное уравнение этой окислительно-восстановительной реакции. Какой объем 0,25 н. раствора KIO_3 требуется для полного окисления 125 мл 0,10 н. раствора H_2SO_3 в сульфатный раствор?

27. В кислом водном растворе перманганат-ион окисляет щавелевую кислоту, $(COOH)_2$, до диоксида углерода, восстанавливаясь в ион Mn^{2+}.
а) Укажите степени окисления углерода и марганца в составе реагентов и продуктов этой реакции. (Ни одно из участвующих в реакции веществ не является пероксидом.)
б) Составьте полное уравнение обсуждаемой реакции.
в) Определите молекулярную массу и грамм-эквивалент реагентов $KMnO_4$ и $(COOH)_2$.
г) Сколько молей перманганата может быть восстановлено при помощи 0,01 моля щавелевой кислоты?
д) Сколько эквивалентов щавелевой кислоты может быть окислено при помощи 0,04 экв. перманганата калия?
е) Какова нормальность раствора, содержащего 15,8 г пермаиганата калия на 1 л?
ж) Какова молярность раствора, содержащего 4,5 г щавелевой кислоты на 1 л?
з) Какое количество щавелевой кислоты (в граммах) можно окислить в диоксид углерода при помощи 150,0 мл раствора, содержащего 6,25 г перманганата калия на 1 л?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bigelow M.J.*, The Representative Elements, Bogden and Quigley, New York, 1970.
2. *Dye J.L.*, "The Solvated Electron", Scientific American, February 1967.
3. *Hall J.L., Keyworth D.A.*, Brief Chemistry of the Elements, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1971.
4. *Laidler K.J., Ford-Smith M.H.*, The Chemical Elements, Bogden and Quigley, New York, 1970.
5. *Larsen E.M.*, Transitional Elements, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1965.
6. *Rich R.L.*, Periodic Correlations, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1965.
7. *Sanderson R.T.*, Chemical Periodicity, Reinhold, New York, 1960.
8. *Sisler H.H.*, Electronic Structure, Properties and the Periodic Law, Reinhold, New York, 1963.

ГЛАВА

11

Льюисовы структуры и метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП)

Когда наши воззрения настолько усовершенствуются, что мы сможем с большой точностью обсуждать пропорциональные отношения между атомами элементов, обнаружится, что для объяснения их взаимодействия недостаточно прибегать к арифметическим отношениям, а необходимо привлекать геометрические представления об их относительном расположении во всех трех измерениях... Если число частиц, соединенных с одной частицей другого сорта, находится в соотношении 4:1, устойчивое равновесие сможет осуществляться при условии, что четыре частицы расположены в вершинах четырех равносторонних треугольников, образующих правильный тетраэдр... Но, по-видимому, напрасно надеяться, что геометрическое расположение элементарных частиц будет когда-либо точно установлено.

В. Волластон (1808)

Важнейшие понятия

11-1. Льюисовы структуры*. Обобществление электронных пар и связывающие электронные пары. Неподеленные пары электронов. Электронная конфигурация атомов благородных газов. Правило октета. Двойные связи, тройные связи и порядок связи. Незамкнутые оболочки. Формальные заряды на атомах. Изоэлектронные молекулы.

* В советской литературе принят термин «валентные структуры». *Прим. перев.*

Льюисовы кислоты и льюисовы основания. Резонансные структуры и резонансные гибриды. Смысл степеней окисления.

11-2. Кислотность кислородсодержащих кислот. Амфотерные частицы и амфипротонные частицы. Сила кислоты и формальный заряд ее центрального атома.

11-3. Метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Отталкивание электронных пар, стерическое число и геометрическое строение молекул.

В данной главе будет рассмотрен простой метод описания ковалентных связей с использованием структурных схем Льюиса. Мы запишем льюисовы структуры для известных молекул и ионов и дадим им объяснение, пользуясь представлениями об обобществлении электронных пар и построении замкнутых валентных оболочек такого типа, как у атомов благородных газов. Затем мы объясним степени окисления атомов в соединениях на основе соображений о неравномерности обобществления электронных пар атомами, обладающими разной электроотрицательностью, после чего перейдем к установлению взаимосвязи между кислотностью некоторых молекул и электронным строением их центрального атома. В последней части главы будет показано, как для предсказания формы молекул используется метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП).

11-1. ЛЬЮИСОВЫ СТРУКТУРЫ

Схематическое описание ковалентных связей в химических соединениях при помощи формул, в которых валентные электроны изображаются точками, было предложено в 1916 г. Дж. Льюисом. И хотя современное толкование химической связи основывается на гораздо более глубоких представлениях, электронно-точечные формулы по-прежнему остаются удобными обозначениями. Каждый валентный электрон атома (т.е. электрон на самых внешних *s*- и *p*-орбиталях) изображается точкой рядом с символом химического элемента, например

$$H\cdot \qquad :He:$$

Говоря современным языком, с каждой из четырех сторон вокруг символа химического элемента можно ассоциировать одну из четырех орбиталей: s, p_x, p_y, p_z. С учетом количества валентных электронов атомы элементов второго периода, например, можно изобразить так:

$$Li\cdot \quad \underset{\cdot\cdot}{Be} \quad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{B}}\cdot \quad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}}\cdot \quad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{N}}\cdot \quad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{O}}\cdot \quad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{F}}: \quad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{Ne}}:$$

Потерю и присоединение электронов при образовании ионов можно проиллюстрировать на примере образования хлорида натрия из атомов натрия и хлора

$$Na\cdot + :\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow Na^+ :\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

Каждый ион, входящий в состав хлорида натрия, приобретает электронную конфигурацию атома одного из благородных газов: ион натрия имеет конфигурацию неона, Ne, а хлорид-ион имеет конфигурацию аргона, Ar. Перенос электрона от натрия к хлору обусловлен тем, что хлор более электроотрицательный элемент (электроотрицательность Na 0,93, а хлора 3,16). Но что должно происходить в молекуле HI, образованной элементами с приблизительно одинаковой электроотрицательностью (2,20 и 2,66 соответственно)?

Согласно предложенной Льюисом теории ковалентной связи, каждый атом в такой ситуации завершает образование электронной конфигурации не в результате переноса электрона, а в результате *обобществления* электрона с другим атомом:

$$H\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{I}}: \rightarrow H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{I}}:$$

Теперь атом H имеет на своей валентной орбитали два электрона, подобно гелию, а у атома I восемь электронов, как у Xe. Льюис выдвинул следующий принцип: *атомы образуют химические связи в результате потери, присоединения или обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести завершенную электронную конфигурацию атомов благородных газов.* Тип образующейся связи – ионный или ковалентный – зависит от того, происходит ли перенос электронов или их обобществление. Валентность, проявляемая атомами, определяется пропорциями, в которых они должны объединяться, чтобы приобрести электронные конфигурации атомов благородных газов. Теория Льюиса объясняет тип связи и последовательность расположения атомов в молекулах. Однако она не позволяет объяснить геометрию молекул.

Теория Льюиса впервые позволила понять образование связи между одинаковыми атомами, как, например, в H_2 или F_2. Два атома водорода обобществляют свои электроны, чтобы каждый из них приобрел завершенную электронную конфигурацию He; символически это можно изобразить так:

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H:H \quad \text{или} \quad H—H$$

Черточка между символами элементов обычно используется как символ связи, осуществляемой парой электронов. Два атома фтора в молекуле F_2 обобществляют одну пару электронов, в результате чего каждый атом F приобретает электронную структуру Ne

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot + :\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot \rightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \quad \text{или} \quad :\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}—\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Необобществленные пары электронов, имеющиеся у атомов F, называют **неподеленными парами**; они представляют собой электроны со спаренными спинами, заполняющие орбитали и не принимающие участия в образовании связей. Энергия связи, т.е. энергия, необходимая для разрыва молекулы на два бесконечно удаленных атома, составляет 432 кДж·моль$^{-1}$ для H_2 и только 139 кДж·моль$^{-1}$ для F_2. Относительно низкая устойчивость F_2 может быть частично объяснена электростатическим отталкиванием между неподеленными парами электронов на двух атомах фтора.

На примере H_2 и F_2 можно понять, что́ происходит во многих молекулах, где электронные пары образуют связи, в результате чего каждый атом приобретает замкнутую электронную оболочку. Для построения замкнутой электронной оболочки атому водорода требуются два электрона, которые заполнят его валентную 1*s*-орбиталь. Каждому атому элемента второго периода требуется для создания замкнутой электронной оболочки восемь электронов (восьмерка – **октет**), потому что на 2*s*- и 2*p*-орбиталях размещается до восьми электронов ($2s^2 2p^6$). Это требование получило название **правила октета**. В примере с молекулой F_2 каждый атом F после образования связи оказывается окруженным восемью электронами.

Кратные связи

Если теперь построить молекулу O_2 таким же способом, как мы делали это с F_2, то вокруг каждого атома кислорода окажется только по семь электронов, причем один из них – неспаренный:

$$:\dot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}\cdot + :\dot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}\cdot \rightarrow :\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \quad \text{или} \quad :\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}—\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:$$

Из этого затруднительного положения можно выйти, предположив, что атомы кислорода обобществляют две пары электронов (мы не рассматриваем здесь пространственного расположения образующихся связей):

$$:\overset{\cdot\cdot}{O}::\overset{\cdot\cdot}{O}: \quad \text{или} \quad :\overset{\cdot\cdot}{O}=\overset{\cdot\cdot}{O}:$$

Таким образом, между двумя атомами кислорода в молекуле O_2 имеется **двойная связь**. Чтобы каждый атом азота в молекуле N_2 приобрел электронную конфигурацию благородного газа, должна осуществляться тройная связь:

$$:N:::N: \quad \text{или} \quad :N\equiv N:$$

Представление о кратных связях отнюдь не является плодом нашего воображения; данные об энергиях связей и о длинах связей подтверждают представление о наличии простой связи в молекуле F_2, двойной связи в O_2 и тройной связи в N_2:

	N_2	O_2	F_2
Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$	942	494	139
Длина связи, Å	1,10	1,21	1,42

О такой молекуле, как N_2, с тройной связью между двумя атомами говорят, что она имеет **порядок связи**, равный трем. (Порядок связи – это число обобществляемых электронных пар.) Порядок связи в молекуле кислорода равен двум, а в молекуле F_2 – единице. Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы, тем больше энергия связи и короче сама связь.

Интересная проблема возникает при попытке записать льюисову структурную формулу молекулы распространенного загрязнителя воздуха моноксида азота, NO. Для этой молекулы не удается построить конфигурацию с замкнутыми оболочками, потому что в ней нечетное число валентных электронов. Действительно, в NO 11 валентных электронов, пять из которых первоначально принадлежали атому азота, а шесть – атому кислорода. Таким образом, в молекуле NO атом азота или атом кислорода будет окружен только семью, а не восемью электронами. Поскольку азот – менее электроотрицательный элемент, чем кислород, следует ожидать, что неполное окружение должно быть именно у этого атома. Следовательно, наилучшей структурой NO должна быть такая:

$$:\dot{N}\quad \underset{\cdot\cdot}{O}:$$

Льюисовы структуры для молекул, подобных NO, с нечетным суммарным числом электронов не могут иметь для каждого атома замкнутые электронные оболочки. По крайней мере один из атомов (в примере с NO это азот) остается с **незамкнутой оболочкой**.

Формальные заряды на атомах

Записать льюисову структуру для диоксида углерода совсем нетрудно, но с моноксидом углерода снова возникает затруднение. Каждому атому кислорода необходимы два электрона для завершения устойчивой восьмиэлектронной (октетной) структуры; следовательно, он должен обобществлять две электронные пары с атомом углерода. Однако атому углерода для завершения своей оболочки нужны четыре электрона, и, следовательно, он должен обобществлять с партнерами по связи четыре электронные пары. Единственный способ построить для CO удовлетворительную льюисову структуру заключается в том, чтобы предположить существование в этой молекуле трех обобществленных пар электронов, а остальные четыре валентных электрона распределить между атомами таким образом, чтобы вокруг каждого из них образовалась замкнутая восьмиэлектронная оболочка:

Диоксид углерода $\quad :\ddot{O}::C::\ddot{O}:$ или $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$

Моноксид углерода $\quad :C:::O:$ или $:C\equiv O:$

Молекула моноксида углерода изоэлектронна с молекулой N_2, поэтому можно полагать, что гипотеза о существовании тройной связи в CO вполне удовлетворительна. (Можно вообразить, что какой-то вымышленный

«шрёдингеровский Демон» превращает молекулу N_2 в молекулу CO, перемещая протон из ядра одного атома азота в ядро другого такого же атома.) Однако с гипотезой о тройной связи в CO далеко не все обстоит просто. Если предположить, что каждая участвующая в образовании связи электронная пара обобществляется атомами поровну, то углероду следует приписать три из шести электронов, образующих тройную связь, плюс два электрона находящейся на нем неподеленной пары. Таким образом, с одной стороны, в льюисовой структуре CO атом углерода обладает пятью валентными электронами, но заряд его ядра уравновешивает только четыре из них. С другой стороны, атом кислорода тоже имеет здесь пять валентных электронов, но заряд его ядра соответствует наличию шести валентных электронов. Следовательно, атом углерода в молекуле CO должен иметь **формальный заряд** -1, а атом кислорода – формальный заряд $+1$. Сказанное не означает, что на атомах действительно существуют заряды такой величины; мы имеем в виду лишь то, что требования к описанию химической связи в молекуле CO указывают на неравномерное распределение в ней заряда. Формальные заряды на атомах в молекуле CO указываются в изображенной выше льюисовой структуре символами C^- и O^+.

Для вычисления формальных зарядов на атомах в молекуле каждому атому приписывают по одному электрону от каждой ковалентной связи, образуемой парой электронов с участием данного атома, плюс все его неподеленные электронные пары. Тогда формальный заряд на атоме совпадает с зарядом, который он имел бы, если бы стал изолированным ионом с таким же числом валентных электронов:

$$\text{Формальный заряд} = Z - (N_{\text{связ}} + N_{\text{несвяз}})$$

Здесь Z порядковый номер элемента, $N_{\text{связ}}$ – число ковалентных связей, образуемых парами электронов с участием данного атома, а $N_{\text{несвяз}}$ – полное число электронов у атома, не вовлекаемых в образование ковалентных связей. Читателю предоставляется возможность самостоятельно убедиться, что в каждой обсуждавшейся в данном разделе нейтральной молекуле (за исключением CO) формальный заряд на каждом атоме равен нулю.

Пример 1

Запишите приемлемую льюисову структуру для циана, CN.

Решение

Для CN невозможно записать льюисову структуру с замкнутой электронной оболочкой, потому что эта молекула имеет нечетное число валентных электронов. Молекула CN содержит девять валентных электронов, четыре из которых первоначально были связаны с атомами углерода и пять – с атомами азота. Таким образом, атом C либо атом N в молекуле CN окажется окруженным только семью электронами вместо требуемых восьми. Поскольку углерод менее электроотрицателен, чем азот, этого следует ожидать для атома углерода. Поэтому наилучшая льюисова

структура для молекулы CN запишется так:

$$\cdot C \equiv N :$$

Вместо нее можно записать и другую структуру:

$$: C \equiv \overset{+}{N} \cdot$$

которая позволяет предположить существование на каждом из атомов C и N формальных зарядов. По возможности *следует избегать структур с подобными формальными зарядами различных знаков на атомах с близкими электроотрицательностями, между которыми образуются ковалентные связи.* Из-за необходимости следовать правилу октета для молекулы CO не удается записать льюисову структуру без формальных зарядов. Однако для молекулы CN это вполне возможно, и, таким образом, структура $\cdot C \equiv N :$, очевидно, является наилучшей для данной молекулы.

Льюисовы структуры для молекул, подобных CN или NO, в которых содержится нечетное число валентных электронов, не позволяют приписать каждому атому замкнутую электронную оболочку. По крайней мере один атом, например углерод в CN, остается с незамкнутой оболочкой. В результате наличия в молекуле CN незамкнутой электронной оболочки две молекулы CN способны объединяться с образованием димера $(CN)_2$, называемого *дицианом*. Причиной протекания такой реакции является образование новой углерод-углеродной связи без сколько-нибудь значительного ослабления тройной связи между углеродом и азотом:

$$\cdot C \equiv N : + \cdot C \equiv N : \rightarrow : N \equiv C - C \equiv N :$$

Нечетный электрон в молекуле CN так и остается неспаренным. Наличие у атома или молекулы одного или нескольких неспаренных электронов обусловливает физическое свойство, называемое *парамагнетизмом*; мы будем обсуждать его подробнее в следующей главе. Эксперимент показывает, что молекула CN парамагнитна, и это согласуется с наличием в ней неспаренного электрона, предсказываемым льюисовой структурой молекулы. Однако не все парамагнитные молекулы легко описать при помощи льюисовых структур. Молекулой с кратными связями и особенно труднообъяснимым (в рамках теории Льюиса) парамагнетизмом является O_2, которая имеет в основном состоянии два неспаренных электрона и, следовательно, должна быть парамагнитной. Для объяснения таких магнитных свойств молекулярному кислороду пришлось бы приписать необычные структуры:

$$: \dot{O} \equiv \dot{O} : \quad \text{или} \quad : \ddot{O} - \ddot{O} :$$

Однако экспериментально наблюдаемые длина связи и энергия связи для молекулы O_2, как было показано выше, полностью согласуются с простейшей двоесвязной структурой $: \ddot{O} = \ddot{O} :$. В гл. 12 мы убедимся, что удовлетворительное объяснение парамагнетизма и характера связи в молекуле кислорода достижимо в рамках теории молекулярных орбиталей.

Пример 2

Запишите приемлемую льюисову структуру для $MgCl_2$.

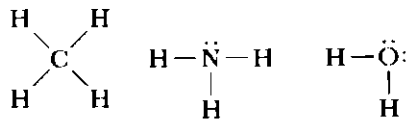
Решение

Атом магния имеет низкую электроотрицательность, а атом хлора – высокую, поэтому запись электронной структуры $MgCl_2$ должна отражать образование в этом соединении ионных связей. В $MgCl_2$ происходит перенос с атома магния по одному электрону на каждый из двух атомов хлора. Правильно записанная структура должна включать заряды на атомах

$$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-][Mg^{2+}][:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-]$$

Некоторые многоатомные молекулы

Рассмотрим льюисовы структуры метана CH_4, аммиака NH_3 и воды H_2O:



метан *аммиак* *вода*

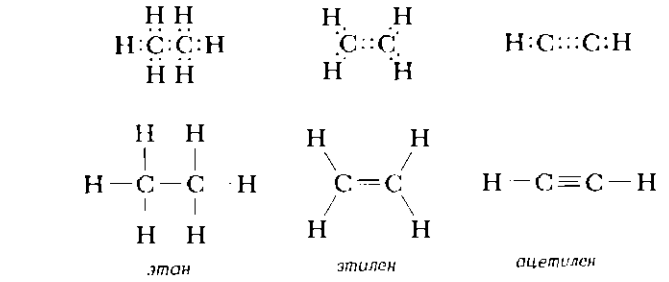
Эти три молекулы являются изоэлектронными; в них содержится одинаковое число электронов. Наличие в каждой из них восьми валентных электронов вокруг центрального атома иллюстрирует правило октета. В CH_4 все восемь электронов попарно вовлекаются в образование связей, однако в двух остальных молекулах имеются неподеленные электронные пары. В аммиаке три связывающие электронные пары и одна неподеленная пара, а в молекуле воды две связывающие пары электронов и две неподеленные пары.

Польза правила октета заключается в том, что оно позволяет предсказывать, какие молекулы обладают устойчивостью при обычных температурах и давлениях. Например, существуют все нижеперечисленные гидриды углерода:

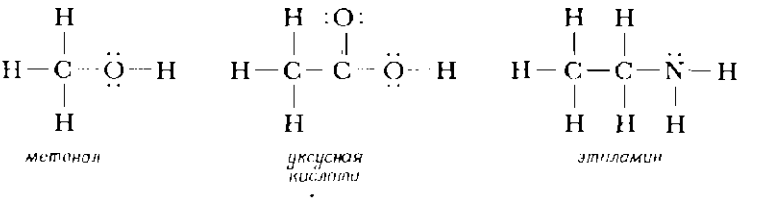
$$CH \quad CH_2 \quad CH_3 \quad CH_4$$

Однако только CH_4 подчиняется правилу октета и устойчив при обычных условиях.

В качестве примеров соединений с кратными связями приведем простейшие углеводороды – этилен и ацетилен; для сравнения с ними укажем углеводород с простыми связями – этан



При наличии в молекулах помимо C и H еще и других атомов, необходимо включать в молекулярные формулы обозначения неподеленных пар электронов:



Молекула хлорида аммония

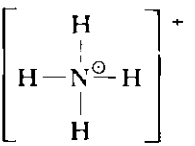
Молекула хлорида аммония NH_4Cl содержит ионы NH_4^+ и Cl^-. Льюисовы структуры для атома азота и каждого атома водорода таковы:

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot \qquad H\cdot$$

Однако ион NH_4^+ имеет один положительный заряд, а это означает, что он потерял один из девяти валентных электронов, приходящихся на атом азота и 4 атома водорода. Поскольку все четыре атома водорода, входящие в этот ион, эквивалентны, положительный заряд в нем следует приписать атому азота

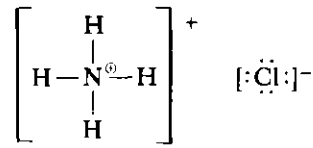
$$\cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot^{+}$$

На этом основании запишем такую льюисову структуру:



Таким образом, правильная льюисова структура иона NH_4^+ включает четыре простые связи и в ней отсутствуют неподеленные пары электронов. Заметим, что ион аммония изоэлектронен метану. Атому азота в нем приписывается формальный заряд +1.

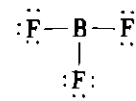
Теперь припишем атому хлора электрон, который удален из NH_4 (чтобы образовался NH_4^+), тогда мы получим следующую ионную структуру для молекулы хлорида аммония:



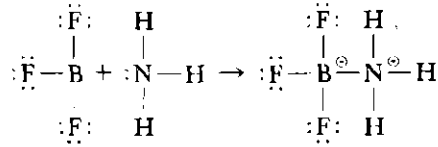
Таким образом, связи азот—водород в NH_4^+ ковалентные, хотя и имеют частично ионный характер, а ион NH_4^+ связан с ионом Cl^- ионной связью.

Льюисовы кислоты и основания

Молекула BF_3 имеет несколько необычную льюисову структуру



потому, что в ней атом B окружен не четырьмя, а только тремя парами электронов. Она реагирует с молекулой аммиака, образуя молекулярный комплекс BF_3NH_3:



В этом соединении азот, обладавший в аммиаке неподеленной парой электронов, поставляет их на образование ковалентной связи с атомом B из BF_3. Связь, образованная парой электронов одного атома (донора) при его взаимодействии с другим атомом (акцептором), называется **донорно-акцепторной** связью, или **координационной ковалентной связью**; ее отличие от обычной ковалентной связи довольно условно, поскольку после того, как связь уже образована, она ничем не отличается от обычной ковалентной связи.

Соединение BF_3NH_3 изоэлектронно с CF_3CH_3 и отличается от него только формальными зарядами, приписываемыми центральным атомам.

В указанном соединении углерода формальные заряды всех атомов равны нулю. Но если произвести формальное определение зарядов на атомах в соединении бора с азотом, нетрудно убедиться, что B несет на себе формальный заряд -1, а N – заряд $+1$. Поскольку формальные заряды на атомах определяются способом распределения электронов внутри молекулы или иона, суммарный формальный заряд всех атомов должен быть равен полному заряду иона или нулю в случае нейтральной молекулы.

Соединение, которое, подобно BF_3, способно присоединять (акцептировать) электронную пару, называется **льюисовой кислотой**, а всякий поставщик (донор) электронной пары называется **льюисовым основанием**. Эта терминология вслед за описанной в гл. 5 терминологией Бренстеда призвана еще больше расширить простую теорию кислот и оснований Аррениуса. Согласно теории Аррениуса, кислота представляет собой вещество, образующее в водном растворе ионы водорода, или протоны, а основание – вещество, образующее гидроксидные ионы. Терминология Бренстеда обладает большей общностью: кислотой является любое вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, способное поглощать (акцентировать) протоны. Чтобы проиллюстрировать различия всех трех систем определений, рассмотрим реакцию нейтрализации между HCl и NaOH:

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

Принимая во внимание, какие частицы находятся в водном растворе, можно переписать уравнение этой реакции в виде

$$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2H_2O$$

С точки зрения Аррениуса, HCl – кислота, а NaOH – основание. С точки зрения Бренстеда, кислотой является ион H_3O^+, а основанием – гидроксидный ион (OH^-), поскольку именно эти частицы обмениваются протоном. С точки зрения Льюиса, кислотой является сам протон, поскольку он взаимодействует с неподеленной парой электронов гидроксидного иона; гидроксидный ион является донором электронной пары и, следовательно, основанием:

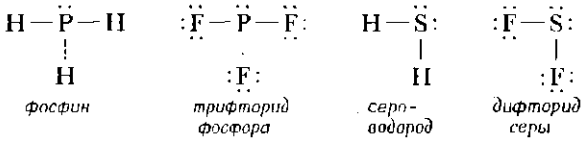
$$H^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} - H^- \rightarrow H - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} - H$$

Как теория Бренстеда, так и теория Льюиса применимы к неводным растворителям, тогда как теория Аррениуса неприменима к ним. В дальнейшем мы еще убедимся в возможностях теорий Бренстеда и Льюиса. Достоинство обобщенного определения кислот и оснований, предложенного Льюисом, заключается в том, что оно охватывает соединения, которые не включают водород и поэтому не могут быть распознаны как кислоты при помощи теории Аррениуса. Например, зная, что BF – акцептор электронов, можно предсказать, что он должен катализировать те же органические реакции, которые катализируются протонами.

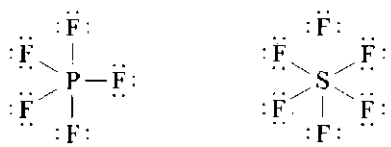
Химическая связь в соединениях элементов третьего периода

Правило октета играет очень важную роль при составлении льюисовых структурных формул. Для неметаллических элементов второго периода (B, C, N, O, F) исключения из этого правила крайне редки. Нетрудно объяснить, почему это так. Атомы элементов второго периода имеют устойчивые 2*s*- и 2*p*-орбитали, и «магическое число» 8 соответствует завершенной валентной конфигурации $2s^2 2p^6$. Добавление новых электронов к такой замкнутой оболочке невозможно, потому что следующие доступные для заселения электронами атомные орбитали у элементов второго периода – это расположенные намного выше по энергии 3*s*-орбитали.

В соединениях элементов третьего и следующих периодов правило октета уже не выполняется столь строго. Однако оно по-прежнему остается полезным правилом, в чем можно убедиться на примере таких молекул, как PH_3, PF_3, H_2S и SF_2:



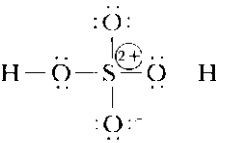
Атомы элементов третьего и следующих периодов часто не подчиняются правилу октета. Некоторые из них обнаруживают поразительную способность связываться с большим числом атомов (т.е. окружаться большим числом электронных пар), чем предсказывает правило октета. Например, фосфор и сера образуют соединения PF_5 и SF_6 соответственно. В льюисовых структурах этих соединений все валентные электроны тяжелого элемента используются им для образования связей с другими атомами:



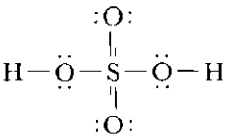
Обобществление фосфором с окружающими его атомами 10 электронов, а серой с ее окружением 12 электронов, очевидно, не согласуется с правилом октета. Причину его нарушения позволяет понять теория строения атома. В третьем периоде, к которому принадлежат фосфор и сера, благородным газом является аргон. В электронной оболочке аргона за-

полнены 3*s*- и 3*p*-орбитали, однако пять 3*d*-орбиталей остаются вакантными. Если некоторые из этих 3*d*-орбиталей используются для обобществления электронных пар, атом может образовывать дополнительные связи. Таким образом, теория строения атома дает объяснение повышенной способности к образованию связей элементами третьего и следующих периодов.

По-видимому, наиболее важным следствием использования *d*-орбиталей является образование особого класса соединений кислородсодержащих кислот. Самыми известными примерами этих соединений являются ортофосфорная кислота, H_3PO_4, серная кислота, H_2SO_4, и хлорная кислота, $HClO_4$. Для серной кислоты можно записать льюисову структуру, подчиняющуюся правилу октета:

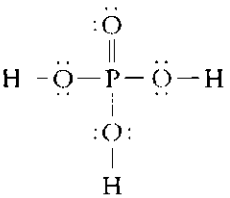


Однако рассмотрение этой структуры показывает, что на атоме серы находится формальный заряд +2. Образование большого положительного заряда на атоме неметаллического элемента с высокой электроотрицательностью малоправдоподобно. От такого формального заряда можно избавиться, если предположить, что сера образует с двумя атомами кислорода двойные связи, в результате чего атом серы обобществляет со своими соседями 12 электронов:

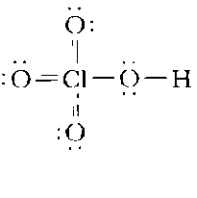


серная кислота

Аналогичны льюисовы структуры и для других кислородсодержащих кислот:



ортофосфорная кислота



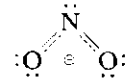
хлорная кислота

Резонансные структуры

Существуют молекулы и ионы, для которых можно записать больше одной удовлетворительной льюисовой структуры. Например, нитрит-ион NO_2^- можно описать одной из двух следующих структур:

Каждая из этих структур подчиняется правилу октета. Если бы «правильной» была только одна из этих двух структур, то в нитрит-ионе оказались бы неодинаковые связи азот—кислород: одна простая и одна двойная. Двойные связи должны быть короче простых связей между теми же атомами, но структурные исследования NO_2^- показывают, что обе связи азот—кислород неразличимы.

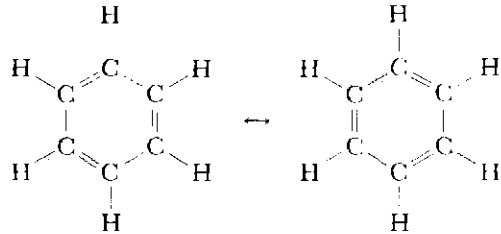
Рассмотрение NO_2^- и многих других молекул и ионов показывает, что используемая нами простая схема подсчета электронов и их отнесения к валентным оболочкам атомов в качестве связывающих или неподеленных пар не вполне удовлетворительна. К счастью, эту простую модель можно легко видоизменить таким образом, чтобы она охватывала многие более сложные случаи. В примере с NO_2^- суть проблемы заключается в том, что этот ион в действительности более симметричен, чем каждая из двух записанных для него выше льюисовых электронных структур. И если наложить друг на друга изображения этих структур, можно получить новую структуру, обладающую такой же симметрией, что и сама молекула. Метод наложения структур аналогичен такому способу записи структур:



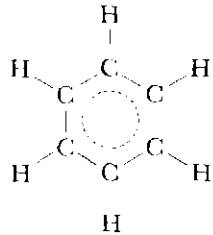
Такая структура означает следующее: «NO_2^- является симметричным ионом и каждая из его связей азот—кислород имеет частично двоесвязный характер». Для некоторых целей такая структура дает достаточную информацию. Однако подсчет числа электронов в подобных структурах требует использования специальных обозначений. Но гораздо чаще вместо изображения наложенных друг на друга эквивалентных льюисовых структур записывают две или большее число таких структур (называемых **резонансными структурами**) и соединяют их символом ↔, который означает: «Наложение указанных структур дает правильное описание молекулы». Применительно к NO_2^- такая запись выглядит следующим образом:

Двустороннюю стрелку, являющуюся символом наложения резонансных структур, не следует путать с символом, состоящим из двух стрелок, которые направлены в противоположные стороны (⇄), и означающим протекание обратимой химической реакции. Двусторонняя стрелка вовсе не означает, что молекула или ион совершает беспрерывные переходы между двумя структурами. Она лишь говорит о том, что электронная формула NO_2^- представляет собой нечто среднее между двумя резонансными структурами – их гибрид. Если для молекулы или иона можно записать две или несколько резонансных структур, электронная формула такой частицы рассматривается как **резонансный гибрид** этих структур.

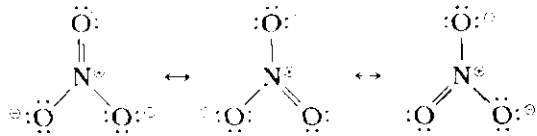
Для молекулы бензола C_6H_6, имеющей шесть атомов углерода, которые соединены в кольцо, также можно записать две одинаково удовлетворительные структуры:



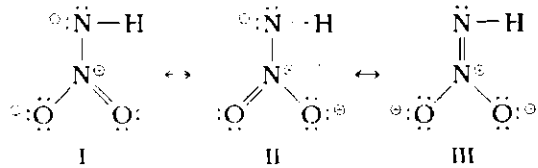
Обе резонансные структуры показывают, что кольцо должно быть образовано чередующимися простыми и двойными связями. Однако структурные исследования обнаруживают, что все углерод-углеродные связи имеют одинаковую длину, как и следует ожидать для резонансного гибрида двух структур. Полную симметрию молекулы бензола можно изобразить при помощи одной структуры со специальным пунктирным обозначением:



Необходимость в резонансных структурах возникает во многих случаях, не связанных с требованиями симметрии. Например, сопоставим два хорошо известных аниона – нитрат, NO_3^-, и нитроамид, ^-O_2NNH. Поскольку нитрат имеет три эквивалентные связи азот—кислород, его следует описать набором из трех эквивалентных резонансных структур, причем правильной формулой должен быть их резонансный гибрид:



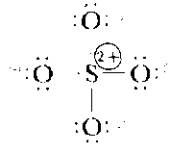
Для нитроамидного иона можно записать две эквивалентные структуры (I и II) и еще одну (III), неэквивалентную первым двум:



I II III

Здравый смысл подсказывает, что описание этого иона требует участия всех трех структур. Но поскольку они не эквивалентны, символ резонанса больше не означает необходимости их равномерного смешивания, а лишь указывает на самую необходимость смешивания. Таким образом, двусторонняя стрелка не содержит количественной информации. Когда мы переходим к полуколичественному описанию электронной структуры молекул, приходится указать, что структура III дает больший вклад в резонансный гибрид нитроамидного иона, чем каждая из эквивалентных структур I и II, потому что в структуре III оба формальных отрицательных заряда расположены на атомах кислорода.

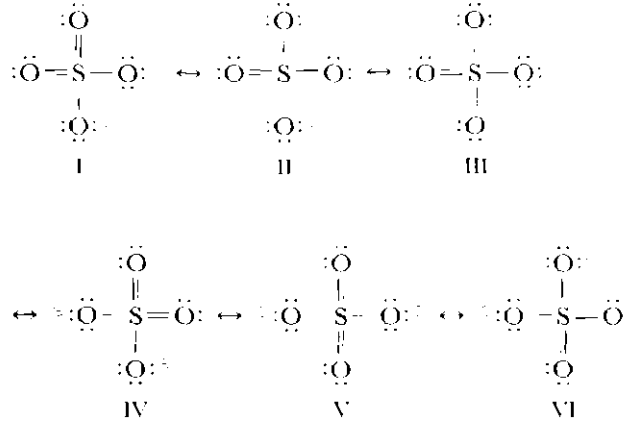
Последняя многоатомная молекула, которую мы обсудим здесь,–это анион, получаемый удалением двух протонов из молекулы серной кислоты,–сульфат-ион, SO_4^{2-}. Как и в рассмотренном выше примере с H_2SO_4, с правилом октета в данном случае согласуется структура с простыми связями и тремя неподеленными парами электронов на каждом атоме кислорода:



Однако наличие большого положительного формального заряда на атоме серы указывает, что данная структура не вполне удовлетворительна. Намного лучшее описание связи в ионе SO_4^{2-}, устраняющее формальный заряд $+2$ на атоме серы, достигается в предположении образования двух двойных связей между серой и кислородом.

Существует шесть эквивалентных структур SO_4^{2-} с двумя двойными и двумя простыми связями сера–кислород. Поэтому связь в SO_4^{2-} можно

описать резонансным гибридом шести следующих эквивалентных структур:



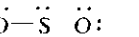
Резонансному гибриду шести эквивалентных структур I VI для SO_4^{2-} должен отвечать средний порядок связи сера—кислород, равный $1\frac{1}{2}$. С такой моделью, предсказывающей для SO_4^{2-} частично двоесвязный характер, согласуется тот факт, что наблюдаемая длина связей в SO_4^{2-} (1,49 Å) на 0,21 Å короче, чем стандартная длина простой связи сера—кислород (1,70 Å), получаемая суммированием атомных радиусов серы (1,04 Å) и кислорода (0,66 Å) (см. рис. 9-5).

Пример 3

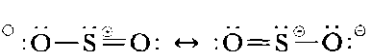
Запишите льюисовы структуры для SO_2 и SO_3. Можно ли записать для SO_3 льюисову структуру с тремя эквивалентными связями сера–кислород? Какой формальный заряд имеет атом S в этом случае?

Решение

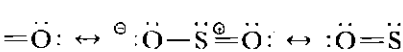
Структура SO_2 с эквивалентными связями имеет вид:



Эта структура SO_2 удовлетворительна в том отношении, что обе связи сера–кислород эквивалентны и на атоме серы отсутствует формальный заряд; однако в такой структуре вокруг атома S располагается 10 валентных электронов. Правда, на примере SO_4^{2-} мы уже видели, что вокруг центрального атома серы может расположиться и 12 валентных электронов. Если все же настаивать, чтобы вокруг каждого атома было не больше 8 электронов, то для SO_2 не удается найти единственной льюисовой структуры с эквивалентными связями. Однако можно предположить для SO_2 две льюисовы структуры, в которых одна связь сера–кислород простая, а другая двойная и имеется формальное разделение зарядов. Удовлетворительным описанием SO_2 при этом оказывается резонансный гибрид двух таких структур:

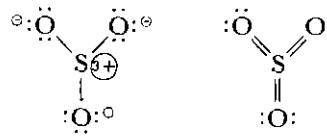


Если требуется выбрать единственную структуру для описания SO_2, ею должна быть структура :Ö=S=Ö:, в которой связи сера–кислород эквивалентны и нет формального разделения зарядов. Более удачным описанием SO_2 является резонансный гибрид этой структуры с двумя другими:

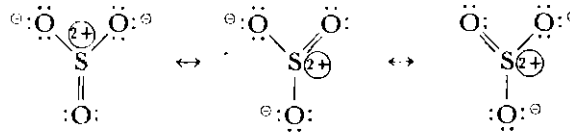


Это подтверждается экспериментальными данными, согласно которым наблюдаемая длина связи сера—кислород в SO_2 несколько превышает ожидаемую для двойной связи.

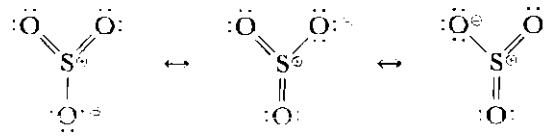
При рассмотрении молекулы SO_3 мы сталкиваемся с бóльшими трудностями. Для нее можно записать две льюисовы структуры, в которых эквивалентны все три связи сера—кислород:



В первой из этих структур на атоме S находится формальный заряд +3, а вокруг атома располагается всего три электронные пары. Такую структуру следует отвергнуть. Во второй структуре удается избежать формальных зарядов, но ценой того, что атом S окружен шестью электронными парами. Можно записать три эквивалентные резонансные структуры с октетом электронов вокруг атома S, но во всех них на атоме S будет формальный заряд +2:



Три другие эквивалентные резонансные структуры требуют помещения на атоме S формального заряда +1:

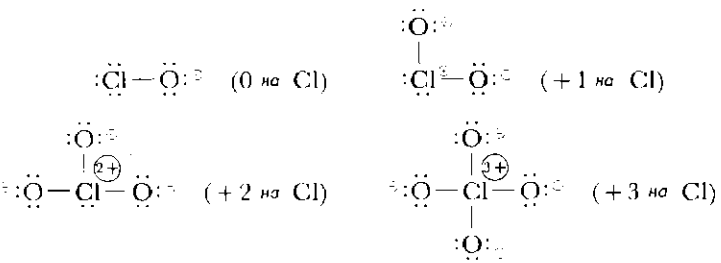


Имеющиеся рентгеноструктурные и спектроскопические данные обнаруживают, что все три связи в SO_3 идентичны и что их длина меньше ожидаемой для простой связи, но больше, чем для двойной связи. Таким образом, реальную молекулу не

удается правильно описать одной льюисовой структурой и эта невозможность демонстрирует несовершенство такой простой модели связи. Компромиссным выводом является утверждение, что структура молекулы SO_3 представляет собой резонансный гибрид полностью двоесвязной структуры с небольшой примесью остальных шести структур.

Смысл степеней окисления

Хлор образует целую серию оксианионов: ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- и ClO_4^-, в которых проявляет последовательный ряд положительных степеней окисления. Хлорид-ион, Cl^-, обладает электронной структурой благородного газа Ar с четырьмя парами валентных электронов. Указанные выше четыре оксианиона хлора можно представить себе как продукты реакции хлорид-иона, Cl^-, в качестве льюисова основания с одним, двумя, тремя или четырьмя атомами кислорода, каждый из которых обладает свойствами акцептора электронов, т.е. льюисовой кислоты:



Поскольку у хлорид-иона, Cl^-, имеется всего четыре валентные электронные пары, можно понять, почему оксианионы хлора с числом атомов кислорода больше четырех не существуют.

Формальный заряд на атомах определяется путем отнесения одного из двух электронов обобществляемой пары к каждому из связанных между собой атомов. В отличие от этого степень окисления определяют, относя *оба* обобществляемых электрона к более электроотрицательному из двух связанных атомов. (Именно такой смысл имеет правило 5 в разд. 10-1.) Следовательно, степень окисления – это заряд, который мог бы иметь атом, если бы он стал изолированным ионом с отнесенным к нему числом электронов:

$$\text{Степень окисления} = Z - (N_{\text{отнес}} + N_{\text{несвяз}})$$

Здесь Z – порядковый номер элемента, $N_{\text{отнес}}$ – число электронов, отнесенное к данному атому, обобществленных им в связях с менее электроотрицательными атомами, а $N_{\text{несвяз}}$ – число несвязанных электронов данного атома, не вовлеченных в образование ковалентных связей. При вычислении

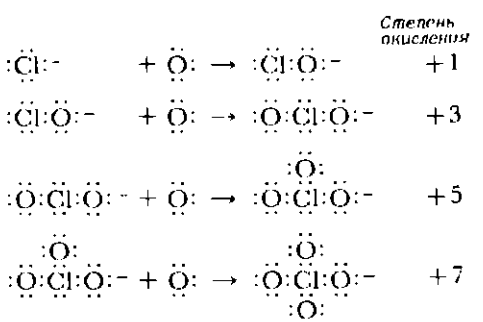
степеней окисления всегда исходят из условного представления, что оба электрона, обобществляемых двумя связанными атомами, принадлежат более электроотрицательному из них. Фтор, наиболее электроотрицательный элемент, всегда имеет степень окисления -1. Кислород всегда имеет степень окисления -2, за исключением пероксидов и соединений со фтором. В оксианионах хлора, поскольку у Cl электроотрицательность 3,16, а для O она равна 3,44, оба электрона, обобществляемых при образовании связи между этими атомами, относят к кислороду. В хлорид-ионе, Cl^-, атом хлора действительно обладает зарядом -1, и ему приписывается степень окисления -1. Считают, что в анионе ClO^- у атома хлора шесть электронов и степень окисления $+1$, поскольку из-за большей электроотрицательности кислорода связывающая пара электронов полностью приписывается ему. В оксианионе ClO_4^- все четыре связывающие электронные пары «оттягиваются» более электроотрицательными атомами кислорода, и Cl имеет степень окисления $+7$, как будто он действительно потерял все семь валентных электронов. Степени окисления подсчитывают на основе представлений о потере и приобретении электронов. Однако реально они характеризуют лишь количество более электроотрицательных атомов, соединяющихся с данным атомом.

Пример 4

Каковы формальные заряды на атоме Cl в указанных выше льюисовых структурах для оксианионов ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- и ClO_4^-? Можно ли предложить для этих оксианионов более удачные льюисовы структуры? Какие? Изменится ли в этих льюисовых структурах степень окисления Cl в каждом случае?

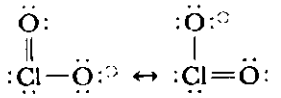
Решение

Формальные заряды на атоме Cl в указанных выше льюисовых структурах оксианионов хлора таковы:



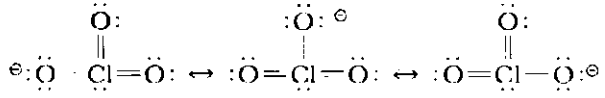
Во всех случаях, кроме ClO^-, на атоме Cl имеется формальный положительный заряд. Для каждого из этих оксианионов можно предложить более удачные льюисовы структуры, в которых формальный заряд на атоме Cl доведен до нуля. Эти структуры включают связи Cl=O, причем вокруг атома Cl располагается более восьми электронов. Столь большое число электронов, однако, вполне допустимо

для атома элемента третьего периода (см. приведенное выше объяснение для SO_4^{2-}). Например, для ClO_2^- можно предположить две эквивалентные резонансные структуры:

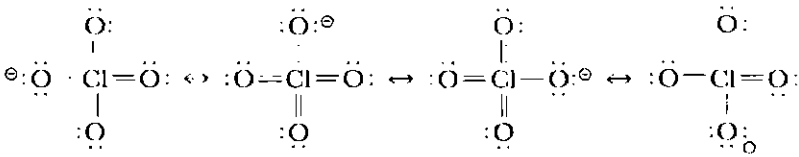


в каждой из которых на атоме Cl отсутствует формальный заряд; в резонансном гибриде этих структур обе связи хлор—кислород эквивалентны.

Для оксианиона ClO_3^- возможны три эквивалентные резонансные структуры, и в каждой из них формальный заряд на атоме Cl равен нулю, а в резонансном гибриде все три связи хлор—кислород эквивалентны:

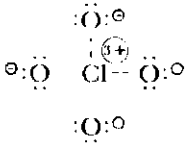


Наконец, для ClO_4^- получаются четыре эквивалентные резонансные структуры:

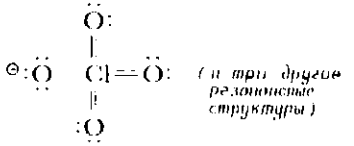


в каждой из которых на атоме Cl отсутствует формальный заряд; в резонансном гибриде все четыре связи хлор—кислород эквивалентны.

Переход к более удачным льюисовым структурам *не изменяет* отнесения степеней окисления атомов. В каждой из этих структур все связывающие электроны приписываются более электроотрицательному атому, в данном случае кислороду. Например, для перхлорат-иона, ClO_4^-, проводятся такие отнесения:



Льюисова структура со значительно различающимися формальными зарядами (неудачная); формальный заряд на атоме Cl равен +3; степень окисления Cl получается путем отнесения всех четырех связывающих пар электронов к атомам O, как если бы связи были чисто ионными; вычисленная таким образом степень окисления Cl равна +7.



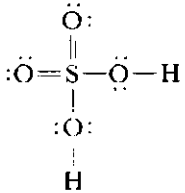
Льюисова структура с нулевым формальным зарядом на атоме Cl (более удачная); степень окисления атома Cl получается путем отнесения всех семи связывающих пар электронов к атомам O, как если бы связи были чисто ионными; вычисленная таким образом степень окисления Cl равна +7.

11-2. КИСЛОТНОСТЬ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

Простая модель образования ковалентной связи, предложенная Льюисом, несмотря на все недостатки, позволяет дать физическое объяснение относительной кислотности соединений, в которых центральный атом связан только с отдельными атомами кислорода или с атомами кислорода, входящими в состав гидроксидного иона либо воды. Например,

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

(Промышленный способ получения серной кислоты основан не на такой реакции.) В подобных кислородсодержащих кислотах протоны связаны с атомами кислорода



Рассмотрим ряд соединений, содержащих гидроксидные группы, связанные с положительным ионом, начиная от Na^+ и кончая Cl^{7+}: NaOH, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $OP(OH)_3$ (или H_3PO_4), $O_2S(OH)_2$ (или H_2SO_4) и O_3ClOH (или $HClO_4$). Начнем с обсуждения связей в структуре

$$M\overset{1}{\text{—}}O\overset{2}{\text{—}}H$$

где M – центральный атом. Если связь разрывается в положении 1 с образованием M^+ и OH^-, соединение проявляет основные свойства. Если связь разрывается в положении 2 с образованием MO^- и H^+, соединение обладает кислотными свойствами. В перечисленном выше ряду соединений Na^+OH^- – ионное вещество, хорошо растворимое в воде, следовательно, ионы OH^- и Na^+ легко разделяются. Ион Mg^{2+} имеет меньший размер и больший заряд, чем Na^+, и поэтому прочнее связывается с OH^-, в результате чего гидроксид магния $Mg(OH)_2$ оказывается менее растворимым, чем NaOH, и более слабым основанием. Гидроксид алюминия практически нерастворим в воде, однако теряет ионы OH^- в сильных кислотах либо ионы H^+ в сильных основаниях:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO(OH)_2^- + H_2O$$

Как мы уже знаем, соединения, которые, подобно гидроксиду алюминия, способны проявлять в реакциях с кислотами свойства основания, а в реакциях с основаниями – свойства кислоты, называются **амфотерными**. Водородсодержащие частицы, которые, подобно HCO_3^-, способны терять про-

тон (образуя CO_3^{2-}) или приобретать протон (образуя H_2CO_3), называются **амфипротонными**.

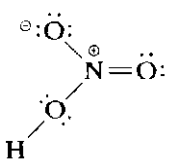
Точная формула иона, записанного нами как $AlO(OH)_2^-$, неизвестна. Современные исследования показывают, что гидратированный ион алюминия имеет состав $Al(H_2O)_6^{3+}$. Удаление из него трех протонов может привести к образованию нейтрального нерастворимого соединения $Al(OH)_3(H_2O)_3$, которое, теряя еще один протон, должно образовывать $Al(OH)_4(H_2O)_2^-$. По-видимому, последняя формула лучше всего отражает реальную структуру гидроксида алюминия.

Кремниевая кислота $Si(OH)_4$ легко высвобождает молекулы воды, образуя SiO_2. Она представляет собой слабую кислоту и реагирует с NaOH. Однако она не взаимодействует с HCl и, следовательно, не является амфотерным соединением:

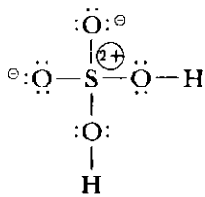
$$Si(OH)_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + 3H_2O$$

$$Si(OH)_4 + HCl \rightarrow \text{Реакция не идет}$$

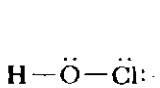
Соединения H_3PO_4, H_2SO_4 и $HClO_4$ представляют собой кислоты все более возрастающей силы; $HClO_4$ – самая сильная из известных кислородсодержащих кислот. Очевидно, в указанном ряду соединений разрыв связей кислород—водород облегчается с ростом степени окисления центрального атома. Однако азотная кислота HNO_3, в которой атом N находится в состоянии окисления +5, значительно более сильная кислота, чем $Te(OH)_6$, где Te имеет степень окисления +6. Лучшее соответствие удается установить между кислотностью кислородсодержащих кислот и формальным зарядом на их центральном атоме при условии, что все записанные льюисовы структуры согласуются с правилом октета. При соблюдении этого условия формальные заряды на центральных атомах нескольких кислородсодержащих кислот таковы:



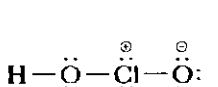
Формальный заряд N +1



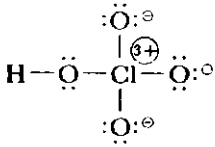
Формальный заряд S +2



Формальный заряд Cl 0



Формальный заряд Cl +1



Формальный заряд Cl +3

В целом кислотность обнаруживает тенденцию к возрастанию с увеличением формального заряда на центральном атоме. Чем больше формальный положительный заряд на центральном атоме, тем больше такой центральный атом оттягивает к себе электроны от связанных с ним атомов кислорода. Это приводит к ослаблению связи кислород—водород и способствует более легкому отрыву протона H^+, а следовательно, означает повышение силы кислоты. Влияние формального заряда центрального атома на кислотность родственных соединений иллюстрируется данными табл. 11-1; даже небольшое возрастание отрицательного заряда на атоме, к которому присоединен протон, очень сильно понижает кислотность соединения.

Таблица 11-1

Влияние формального заряда центрального атома на силу кислоты

Вещество	Формальный заряд центрального атома (O, N или S)	pK
H_3O^+	+1	−1,75
H_2O	0	15,7
OH^-	−1	25
NH_4^+	+1	9,25
NH_3	0	35
H_2S	0	7,04
HS^-	−1	11,96

Существует еще одна, более простая, взаимосвязь между кислотностью кислородсодержащих кислот и их строением. Кислотность таких кислот возрастает с увеличением вокруг центрального атома числа атомов кислорода, к которым не присоединен атом водорода. Эта взаимосвязь иллюстрируется данными табл. 11-2, из которых видно, что показатель кислотности pK кислородсодержаших кислот действительно является функцией числа n в обобщенной формуле $XO_n(OH)_m$ и значительно меньше зависит от m.

Зависимости кислотности от строения имеют приближенный характер и тем не менее позволяют сделать интересные открытия. Например, для ионизации первого протона из H_3PO_3 pK = 1,8. На первый взгляд у этой кислоты следующая структура:

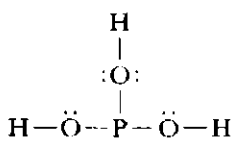


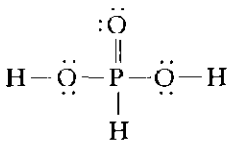
Таблица 11-2

Значения pK для неорганических кислородсодержащих кислот[a]

$X(OH)_m$ (очень слабые кислоты)	pK	$XO(OH)_m$ (слабые кислоты)	pK	$XO_2(OH)_m$ (сильные кислоты)	pK	$XO_3(OH)_m$ (очень сильные кислоты)	pK
$Cl(OH)$	7,5	$ClO(OH)$	2,0	$ClO_2(OH)$	(−3)	ClO_3OH	(−8)
$Br(OH)$	8,7	$NO(OH)$	3,4	$NO_2(OH)$	−1,4	$MnO_3(OH)$	(−8)
$I(OH)$	10,6	$IO(OH)$	1,6	$IO_2(OH)$	0,8		
$B(OH)_3$	9,2	$SO(OH)_2$	1,8	$SO_2(OH)_2$	(−3)		
$Sb(OH)_3$	11,0	$SeO(OH)_2$	2,5	$SeO_2(OH)_2$	(−3)		
$Si(OH)_4$	9,7	$TeO(OH)_2$	2,5				
$Ge(OH)_4$	8,6	$CO(OH)_2$	6,4				
$Te(OH)_6$	7,7	$PO(OH)_3$	2,1				
$As(OH)_3$	9,2	$AsO(OH)_3$	2,3				
		$HPO(OH)_2$	1,8				
		$H_2PO(OH)$	2,0				

[a] Значения pK, приведенные в скобках, получены путем оценки.

однако pK для подобной структуры должно достигать 7–9 (см. группу очень слабых кислот в табл. 11-2). Наблюдаемое значение pK = 1,8 заставляет предположить, что в этой молекуле один из атомов кислорода, окружающих фосфор, не связан с атомом водорода. И действительно, структурные исследования показывают, что в данной кислоте могут ионизоваться только два протона, а третий протон присоединен непосредственно к атому фосфора. Следовательно, льюисова структура молекулы H_3PO_4 имеет вид



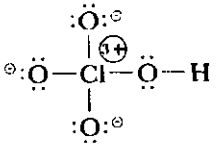
Такая структура полностью согласуется с зависимостью, иллюстрируемой при помощи табл. 11-2.

Пример 5

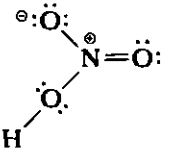
Следует ли ожидать, что хлорная кислота $HClO_4$ окажется сильнее азотной кислоты HNO_3? Почему?

Решение

Льюисова структура $HClO_4$, в которой вокруг атома Cl находится точно восемь электронов, имеет вид



Формальный заряд на атоме Cl в этой структуре равен +3. Для HNO_3 в соответствующей структуре



формальный заряд на атоме N равен +1. На этом основании следует ожидать, что $HClO_4$ - более сильная кислота, чем HNO_3 (как это и есть на самом деле, см. табл. 11-2). Поскольку обе кислоты содержат одинаковое число групп OH, метод оценки относительной кислотности по степени окисления центрального атома тоже приводит к правильному предсказанию. Степень окисления Cl и $HClO_4$ равна +7, что больше +5 для N в HNO_3. Наконец, число окружающих центральный атом атомов кислорода, к которым не присоединен протон, в $HClO_4$ также оказывается больше, чем в HNO_3 (для $HClO_4$ $n = 3$, а для HNO_3 $n = 2$), откуда также следует, что $HClO_4$ – более сильная кислота.

11-3. МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (ОВЭП) И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

До сих пор мы интересовались главным образом установлением связей и неподеленных пар электронов в льюисовых структурах молекул и ионов. Но о строении молекул можно сообщить намного больше, чем это следует из льюисовой структуры. Молекулы и комплексные ионы имеют определенную геометрическую форму, и именно этот аспект их строения будет обсуждаться в данном разделе.

Геометрическая форма молекулы может быть самой разнообразной. Например, молекула CO_2 в основном состоянии имеет линейное строение, у молекулы OCl_2 изогнутая (угловая) структура; молекула BF_3 имеет плоское строение в виде треугольника, NF_3 – строение тригональной пирамиды, а ClF_3 – Т-образную форму; CF_4 – тетраэдрическая молекула, SF_4 обладает строением искаженного тетраэдра («ходули»), а ClF_4^- – плоская квадратная молекула; PF_5 представляет собой тригональную бипирамиду, а ClF_5 – квадратную пирамиду и, наконец, SF_6 – октаэдрическая молекула.

Геометрическое строение всех перечисленных молекул изображено на рис. 11-1.

Чем определяется та или иная геометрия молекулы? Существует ли какой-нибудь простой способ предсказания описанных выше (а также других) структур? Как это ни покажется странным, на последний вопрос можно дать утвердительный ответ – такой способ был предложен в 1940 г.

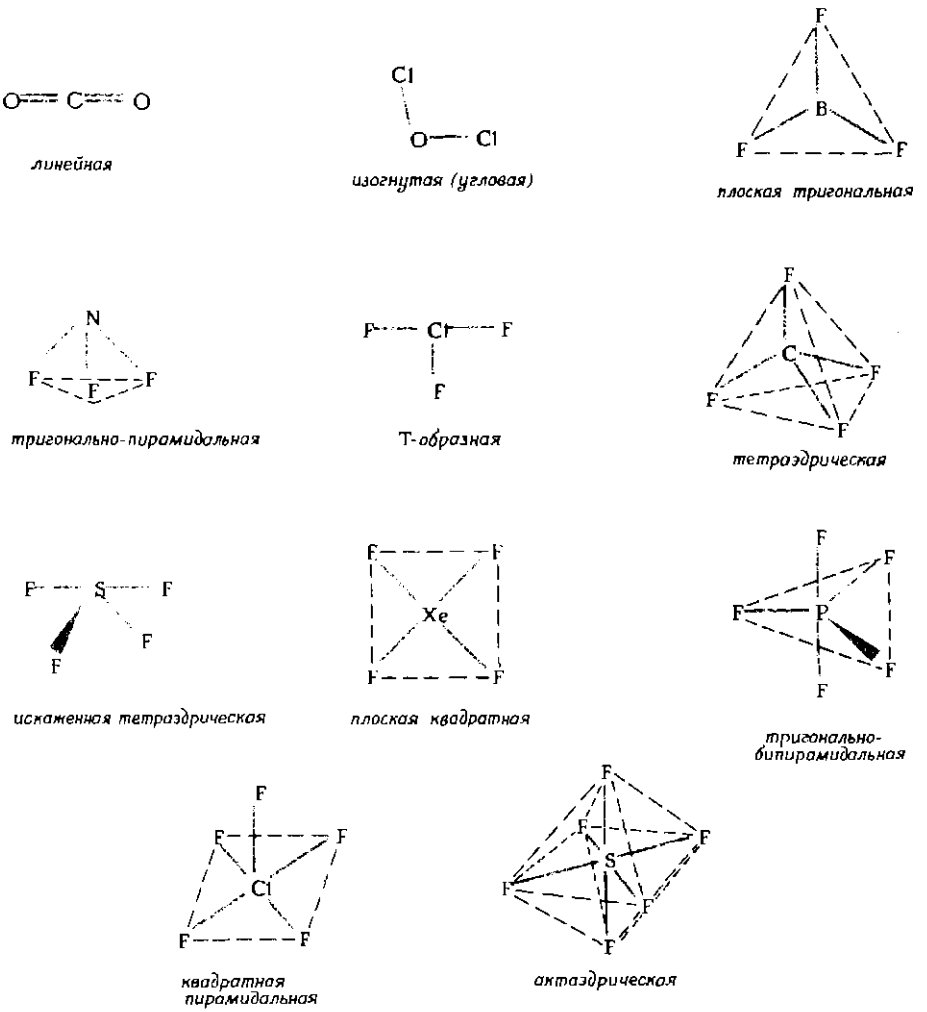


Рис. 11-1. Некоторые из наиболее распространенных геометрических структур молекул.

Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом, а в 1957 г. усовершенствован Р. Гиллеспи и Р. Найхолмом. Развитый ими подход получил название **метода отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП)**; его суть сводится к утверждению, что связывающие электронные пары и неподеленные электронные пары каждого атома в молекуле должны принимать пространственное расположение, которое минимизирует отталкивание всех электронных пар, окружающих данный атом.

Прежде чем приступить к применению метода ОВЭП к конкретным молекулярным системам, рассмотрим наиболее благоприятное расположение n электронных пар, находящихся на поверхности сферы. Расположение, предсказываемое для различного числа n (от 2 до 6) электронных пар на поверхности сферы, показано на рис. 11-2. Расположение, предсказываемое для большего числа электронных пар (от 7 до 12), будет обсуждаться позже в данном разделе.

Применение метода ОВЭП к конкретным многоатомным молекулам начинается с подсчета числа неподеленных электронных пар их центрального атома и числа связанных с ним атомов. Будем называть суммарное число атомов, связанных с центральным атомом молекулы, и его неподеленных электронных пар **стерическим числом (СЧ)**. Если у центрального атома А нет неподеленных пар электронов и его СЧ определяется просто числом связанных с А атомов X, то наблюдаемое геометрическое строение молекул согласуется с указанным на рис. 11-2. В каждом из примеров, при-

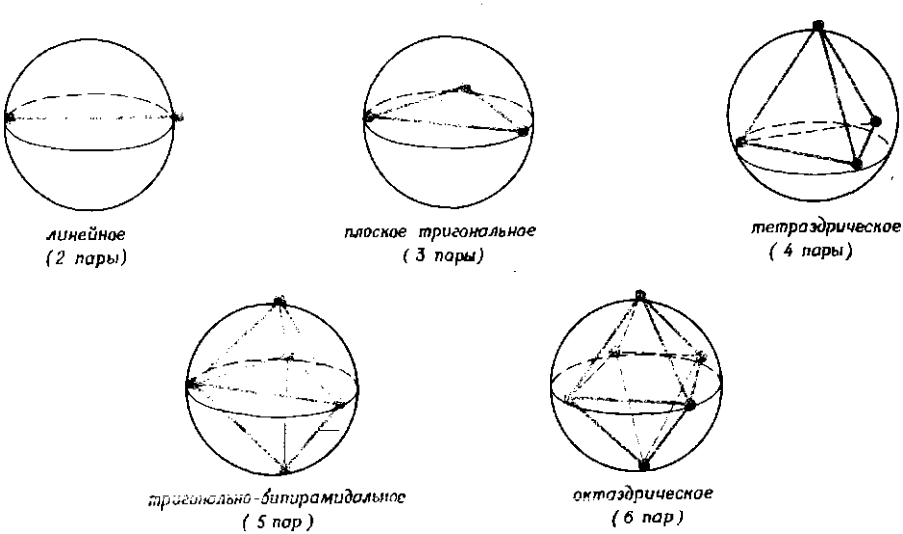


Рис. 11-2. Расположение небольшого числа (от 2 до 6) электронных пар на поверхности сферы, соответствующее максимальному расстоянию между электронными парами (см. также рис. 11-4).

веденных в табл. 11-3, предсказываемая геометрия молекулы основана на требовании максимального удаления связывающих электронных пар, чтобы свести к минимуму их взаимное отталкивание. Следует подчеркнуть, что наличие в молекуле кратных связей между атомами не влияет на

Таблица 11-3

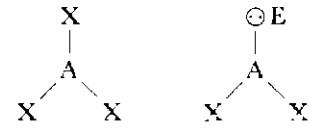
Геометрическое строение, предсказываемое для различных молекул

Молекула	Стерическое число	Предсказываемая геометрия		Пример
AX_2	2	Линейная		CO_2
AX_3	3	Плоская треугольная		BF_3
AX_4	4	Тетраэдрическая		CF_4
AX_5	5	Тригонально-бипирамидальная		PF_5
AX_6	6	Октаэдрическая		SF_6

предсказания молекулярной геометрии. Например, дигидрид бериллия и диоксид углерода имеют одинаковое стерическое число (СЧ = 2) и для них предсказывается линейное строение:

$$H—Be—H \qquad :\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

Однако если один из присоединенных атомов заменяется неподеленной парой электронов центрального атома, молекулярная геометрия изменяется. Под *молекулярной геометрией* мы понимаем положение атомов, которое может быть определено экспериментально, а не расположение неподеленных пар электронов, о котором можно лишь высказывать предположения. Так, для молекул общего вида AX_3 и AX_2E, где X – присоединенный атом, а E – неподеленная пара электронов центрального атома A, получаются следующие структуры:

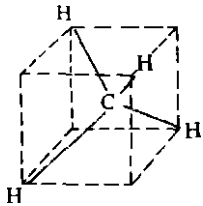


плоская треугольная *изогнутая*

Можно предсказать не только то, что молекула AX_2E является изогнутой, но и что угол XAX должен быть *меньше* 120°. Это предсказание основано

на соображении, что неподеленные пары электронов находятся ближе к центральному атому, чем связывающие пары электронов, и поэтому сильнее отталкивают остальные электронные пары.

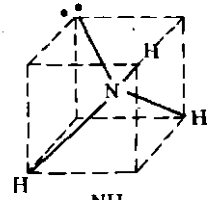
Это же соображение можно применить для предсказания относительной величины углов между связями (*валентных углов*) в изоэлектронном ряду молекул CH_4, $:NH_3$ и $H_2\ddot{O}:$. Все эти молекулы имеют одинаковое стерическое число (СЧ = 4). Однако учитывая неодинаковое отталкивание между неподеленными парами и связывающими парами электронов, можно предсказать, что валентные углы в молекулах NH_3 и H_2O окажутся меньше тетраэдрического угла (109,5°). Экспериментальные значения валентных углов в этих молекулах согласуются с таким предсказанием:



CH_4

$\angle HCH = 109,5°$

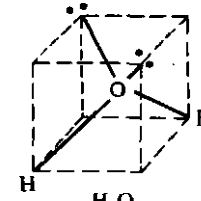
тетраэдрическая структура



NH_3

$\angle HNH = 107,3°$

тригонально-пирамидальная структура



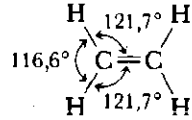
H_2O

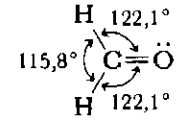
$\angle HOH = 104,5°$

изогнутая структура

На рис. 11-3 показаны примеры предсказываемой структуры молекул со значениями СЧ от 2 до 6.

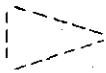
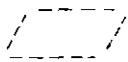
Структура молекул, в которых к центральному атому присоединены неодинаковые атомы, несколько отличается от идеальных структур, показанных на рис. 11-3. Так, в молекуле CH_3Cl углы HCH равны 110,5°, а угол ClCH равен 108,5°; и то, и другое значение отличается от идеального тетраэдрического угла 109,5°. В качестве других примеров подобных отклонений от идеальной геометрии приведем этилен и формальдегид. В обеих молекулах атомы углерода имеют СЧ = 3, которому должны отвечать идеальные валентные углы 120°. Однако экспериментально наблюдаются такие структуры:



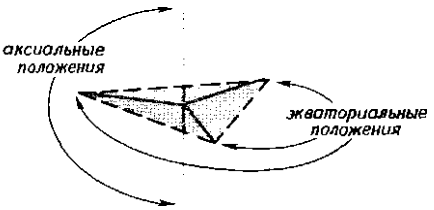


При их рассмотрении следует учесть, что две пары электронов, образующих двойную связь, создают большее электростатическое отталкивание, чем электронные пары, образующие простые связи, и это заставляет связи С—Н несколько сблизиться друг с другом.

СЧ	Число неподеленных пар	Структура молекул	Пример
2	0	линейная	BeH_2, CO_2
3	0	плоская тригональная	SO_3, BF_3
3	1	изогнутая	SO_2, O_3
4	0	тетраэдрическая	CH_4, CF_4, SO_4^{2-}
4	1	тригонально - пирамидальная	NH_3, PF_3, $AsCl_3$
4	2	изогнутая	H_2O, H_2S, SF_2
5	0	тригонально - бипирамидальная	PF_5, PCl_5, AsF_5

СЧ	Число неподеленных пар	Структура молекул	Пример
5	1	искаженная тетраэдрическая	SF_4
5	2	 Т-образная	ClF_3
5	3	линейная	XeF_2, I_3^-, IF_2^-
6	0	октаэдрическая	SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}
6	1	 квадратная пирамидальная	IF_5
6	2	квадратная пирамидальная	XeF_4, IF_4^-

Расположение электронных пар при СЧ = 5 требует особого рассмотрения. Пять одинаковых электронных пар, окружающих центральный атом, должны быть направлены к вершинам тригональной бипирамиды, в которой различают три экваториальных и два аксиальных положения:

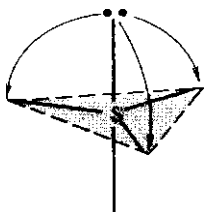


Молекула, подобная PF_5, должна иметь структуру тригональной бипирамиды, потому что вокруг центрального атома фосфора нет неподеленных пар электронов. Однако длины аксиальных связей не обязательно должны совпадать с длинами экваториальных связей. Поскольку каждая аксиальная связь испытывает отталкивание от трех расположенных под углом 90° к ней связей, а каждая экваториальная связь испытывает отталкивание только от двух расположенных под углом 90° к ней связей, можно предсказать, что аксиальные связи должны иметь большую длину, чем экваториальные (взаимодействия под углом 90° намного сильнее взаимодействий под углами 120 и 180°, так как взаимное отталкивание электронных пар очень быстро уменьшается с увеличением расстояния между ними). Экспериментальные данные показывают, что аксиальные связи P—F имеют длину 1,577 Å, тогда как длина экваториальных связей составляет только 1,534 Å.

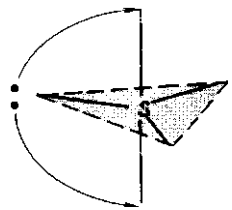
Перейдем теперь к рассмотрению молекулы SF_4, в которой вокруг центрального атома серы имеются четыре связывающие пары электронов и одна неподеленная пара. Как должна располагаться неподеленная пара электронов в SF_4? Согласно методу ОВЭП, можно утверждать, что сильнее всего отталкиваются между собой две неподеленные пары (отталкивание типа НП—НП), меньше отталкивание между неподеленной парой и связывающей парой электронов (отталкивание НП—СП) и минимальным должно быть взаимное отталкивание двух связывающих пар электронов (СП—СП). Следовательно, в SF_4 сильнее всего отталкивание между неподеленной парой и связывающей парой электронов, так как в этой молекуле у центрального атома имеется всего одна неподеленная пара. Если эта неподеленная пара находится на аксиально ориентированной орбитали центрального атома, то она должна отталкиваться от трех

Рис. 11-3. Геометрические структуры молекул по предсказаниям метода ОВЭП.

расположенных к ней под углом 90° связывающих орбиталей, но если неподеленная пара находится на экваториально ориентированной орбитали, она отталкивается только от двух расположенных к ней под углом 90° связывающих орбиталей:



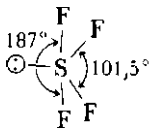
три взаимодействия под углом 90° (аксиальная ориентация НП)

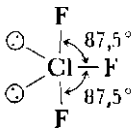


два взаимодействия под углом 90° (экваториальная ориентация НП)

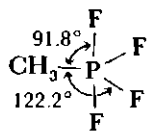
Таким образом, метод ОВЭП приводит к выводу об экваториальной ориентации неподеленной пары электронов в SF_4, так как она отвечает меньшему числу сильных отталкиваний под углом 90°. По аналогии с этим случаем можно понять, что вторая и третья неподеленные пары (например, в молекулах ClF_3 и I_3^- соответственно) должны также располагаться на экваторнальных орбиталях центрального атома, что позволяет объяснить предсказания формы молекул, сделанные на рис. 11-3.

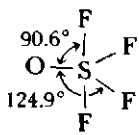
Экваториальная ориентация неподеленных пар в SF_4 и ClF_3 должна вызывать отклонения от идеальных валентных углов 90 и 120°. Действительно, экспериментальные структурные данные свидетельствуют о наличии ожидаемых искажений:





Завершая обсуждение структур с СЧ = 5, рассмотрим такие молекулы, в которых к центральному атому присоединены неодинаковые атомы. Примерами могут служить CH_3PF_4 и SOF_4. В каждой из этих молекул наименее электроотрицательные группы занимают экваториальные положения и вызывают отклонения от идеальных значений валентных углов 90 и 120°, подобные вызываемым наличием неподеленных электронных пар. Вот почему наблюдаются следующие структуры:





Метод ОВЭП прост в использовании и позволяет правильно предсказывать форму очень большего числа молекул. Все изображенные на рис. 11-3 предсказываемые структуры согласуются с экспериментально наблюдаемыми молекулярными структурами.

Метод ОВЭП может быть сформулирован в виде следующих трех правил:

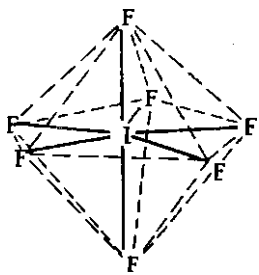
1. Электронные пары, окружающие центральный атом, должны принимать пространственное положение, сводящее к минимуму их взаимное отталкивание.

2. Наиболее сильным является отталкивание между неподеленными парами, меньше отталкивание между неподеленной и связывающей парами электронов и минимальное отталкивание – между связывающими электронными парами.

3. Из нескольких возможных структур, включающих взаимодействия под углом 90°, наиболее благоприятна структура, обладающая наименьшим числом взаимодействий под углом 90° с неподеленной парой.

Молекулы со стерическим числом более шести

На рис. 11-4 показаны идеальные геометрические структуры с числом электронных пар вокруг центрального атома от 7 до 12. Для любой реальной молекулярной системы имеется несколько различных геометрий с приблизительно одинаковой энергией. Так, молекула IF_7 (СЧ = 7)



пентагонально-бипирамидальная структура молекулы IF_7

имеет структуру пентагональной бипирамиды, а не структуру октаэдра с одной «шляпкой», изображенную на рис. 11-4, *а*.

Еще одной молекулой с СЧ = 7 является XeF_6. Для нее следует предсказать структуру неправильного октаэдра из-за наличия на атоме ксенона неподеленной пары. Экспериментально нельзя зафиксировать точную структуру этой молекулы, поскольку она неустойчива – процессы внутримолекулярной перестройки вызывают быстрый обмен положениями атомов

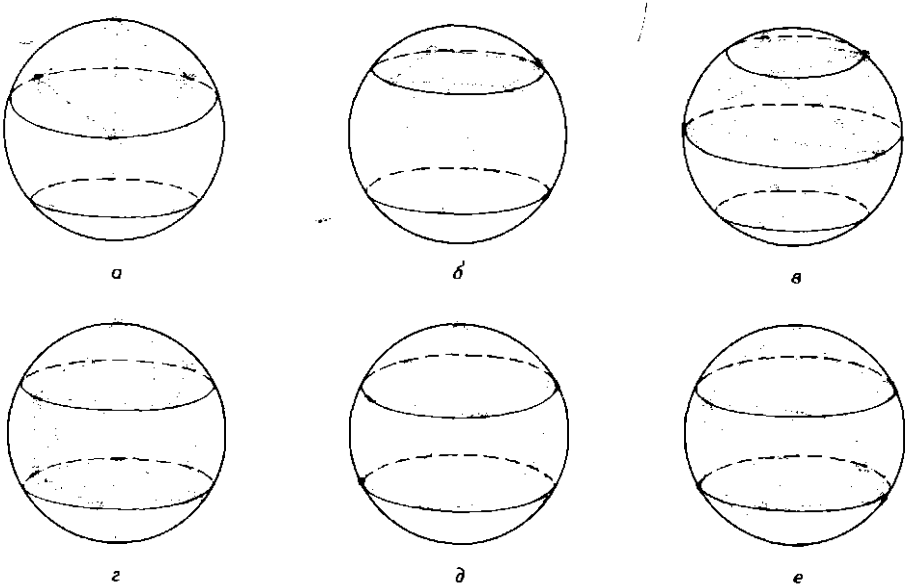


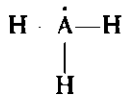
Рис. 11-4. Расположение большого числа (от 7 до 12) электронных пар на поверхности сферы, соответствующее максимальному расстоянию между электронными парами.
а – октаэдр с одной «шляпкой» (7 пар); *б* – квадратная антипризма (8 пар); *в* тригональная призма с тремя «шляпками» (9 пар); *г* – квадратная антипризма с двумя «шляпками» (10 пар); *д* – пентагональная антипризма с одной «шляпкой» (11 пар); *е* – икосаэдр (12 пар).

фтора. Однако в согласии с предсказаниями метода ОВЭП структура этой молекулы определенно не совпадает со структурой правильного октаэдра.

Примерами молекулярных систем со стерическим числом 8 и 9 являются TaF_8^{3-} и ReH_9^{-2}. Эти комплексные ионы имеют предсказываемое для них методом ОВЭП строение квадратной антипризмы и тригональной призмы с тремя «шляпками» соответственно. Стерические числа выше 9 встречаются редко и не обсуждаются здесь.

Исключения из правил метода ОВЭП

До сих пор мы применяли метод ОВЭП для предсказания структуры только таких молекул, в которых все электроны спарены. Если молекула имеет хотя бы один неспаренный электрон, предсказание молекулярной структуры значительно усложняется. Рассмотрим, например, изоэлектронный ряд молекулярных частиц BeH_3^{2-}, BH_3^-, CH_3 и NH_3^+; все они имеют такую льюисову структуру:



Экспериментальные данные свидетельствуют, что NH_3^+ имеет идеальную тригональную плоскую структуру, тогда как CH_3, по-видимому, несколько отклоняется от такой структуры, приближаясь к пирамидальной структуре. Для BeH_3^{2-} и BH_3^- экспериментальные данные отсутствуют, но точные квантовомеханические расчеты предсказывают, что степень отклонения их структуры от плоской тригональной в сторону тригональной пирамидальной возрастает в такой последовательности: $NH_3^+ < CH_3 < BH_3^- < BeH_3^{2-}$.

Правила метода ОВЭП плохо применимы также к соединениям элементов VA и VIA групп за пределами второго периода. В табл. 11-4 проведено сопоставление геометрических параметров для гидридов таких элементов и гидридов соответствующих элементов второго периода. Нетрудно видеть, что только соединения элементов второго периода имеют

Таблица 11-4

Валентные углы в гидридах элементов групп VA и VIA

Гидрид	Валентный угол, град	Гидрид	Валентный угол, град
NH_3	107,3	H_2O	104,5
PH_3	93,3	H_2S	92,2
AsH_3	91,8	H_2Se	91,0

валентные углы, близкие к тетраэдрическому. У соединений элементов всех следующих периодов валентные углы близки к 90°. Частичное объяснение этого факта заключается в том, что возрастание размера центрального атома приводит к ослаблению отталкивания между связывающими парами электронов, и поэтому валентные углы оказываются значительно меньше тетраэдрического (более подробно об этом см. гл. 13, пример 1).

В качестве исключений из правил метода ОВЭП можно назвать также ионы $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$ и $SbBr_6^{3-}$, для которых экспериментально установлена правильная октаэдрическая структура, хотя все они относятся к молекулярным системам типа AX_6E и должны обнаруживать такое же отклонение от октаэдрической структуры, как описанная выше молекула XeF_6. Эта особенность может быть объяснена большими размерами атомов Br и Cl, отталкивание между которыми, по-видимому, играет более важную роль, чем отталкивание между неподеленной парой электронов центрального атома и связывающими парами электронов.

Впрочем, не следует особенно разочаровываться в правилах метода ОВЭП на основании подобных исключений. В большинстве случаев эти

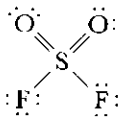
правила приводят к правильным предсказаниям, чего, к сожалению, нельзя сказать об очень многих других химических «теориях».

Пример 6

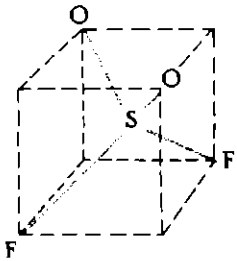
Предскажите, пользуясь методом ОВЭП, молекулярную геометрию SO_2F_2.

Решение

Запишем сначала для SO_2F_2 ее льюисову структуру:



Для атома S в этой молекуле СЧ = 4, поэтому молекула должна иметь тетраэдрическую структуру:

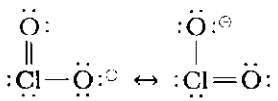


Пример 7

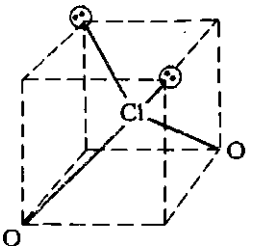
Предскажите геометрическую форму иона ClO_2^-.

Решение

Ион ClO_2^- имеет льюисову структуру резонансного гибрида:



Для атома Cl в этой молекулярной системе СЧ = 4. Два атома кислорода и две неподеленные пары хлора располагаются вокруг него тетраэдрически, вследствие чего ион ClO_2^- имеет изогнутую форму:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Льюисовыми структурами (валентными структурами, валентными схемами) называются графические электронные формулы молекул и комплексных ионов, где для обозначения обобществленных между атомами **связывающих электронных пар** (связей) используются прямые линии (валентные штрихи), а для обозначения **неподеленных пар** электронов используются две точки. Для молекул и комплексных ионов, содержащих только элементы первого и второго периодов, наилучшие льюисовы структуры характеризуются тем, что в них каждый атом окружен таким же числом электронов, как атом благородного газа, ближайшего к данному элементу по периодической системе. Это означает, что атом H должен быть окружен двумя электронами (одна электронная пара, как у He), а атомы неметаллических элементов второго периода (B, C, N, O, F) должны быть окружены восемью электронами (четыре электронные пары, как у Ne). Поскольку восемь электронов образуют замкнутую конфигурацию $2s^2 2p^6$, правило записи льюисовых структур требует окружать каждый атом элемента второго периода октетом (восьмеркой) электронов, и поэтому называется **правилом октета**.

Связь, при которой два атома обобществляют две электронные пары, называется **двойной связью**; при обобществлении трех пар электронов между двумя атомами образуется **тройная связь**. Число обобществленных электронных пар между двумя атомами называется **порядком связи**. Порядок связи для простой, двойной и тройной связей равен соответственно 1, 2 и 3. По мере возрастания порядка связи между любыми двумя атомами прочность (энергия) связи увеличивается, а длина связи, наоборот, уменьшается. Если на каком-либо атоме в льюисовой структуре остается неспаренный (нечетный) электрон, молекула или комплексный ион имеет **незамкнутую** (открытую) **оболочку**.

Если какой-либо атом в льюисовой структуре имеет большее или меньшее число электронов, чем он имел в свободном нейтральном состоянии, такой атом обладает **формальным зарядом**. При вычислении формального заряда атома считается, что каждая обобществляемая им электронная пара дает ему один электрон, а каждая неподеленная пара – два электрона. Так, в ионе аммония NH_4^+ атом N имеет формальный заряд

+ 1, потому что на его долю приходится только четыре электрона (а свободный атом азота с валентной конфигурацией $2s^2 2p^3$ имеет пять валентных электронов). **Изоэлектронными** называются частицы с одинаковым числом электронов; так, CH_4 и NH_4^+ являются изоэлектронными частицами.

Льюисова кислота представляет собой акцептор электронной пары (например, BF_3); **льюисово основание** – это донор электронной пары (например, $:NH_3$).

Если для молекулы или комплексного иона можно записать две или несколько приемлемых льюисовых структур, электронное строение такой частицы описывается всей совокупностью подобных льюисовых структур. Каждая из них в отдельности называется **резонансной структурой**, а «смешанная» структура, образуемая ими в совокупности (что символически обозначается двусторонней стрелкой между отдельными структурами), называется **резонансным гибридом**.

Если льюисова структура включает атомы с различной электроотрицательностью, степени их окисления определяются путем условного отнесения всех связывающих электронных пар к более электроотрицательному партнеру, как если бы связь имела чисто ионный характер. Например, льюисова структура для CO_2 имеет вид:

$$:\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}:$$

Отнесение всех связывающих пар электронов к атомам кислорода дает

$$:\ddot{O}:^{2-} \qquad C^{4+} \qquad :\ddot{O}:^{2-}$$

Таким образом, в CO_2 степень окисления углерода $+4$, а кислорода -2.

Кислородсодержащие кислоты обладают структурной группой М—О—Н, т.е. могут отщеплять протоны, H^+, связанные с атомами кислорода, которые в свою очередь присоединены к так называемому **центральному атому**. Молекула или комплексный ион со структурными группами М—О—Н, способные проявлять свойства основания (отдавая ион OH^- кислоте) или свойства кислоты (отдавая ион H^+ основанию), называются **амфотерными**. Частицы, подобные HSO_4^-, которые могут в зависимости от условий терять или приобретать протон, H^+, называются **амфипротонными**:

$$SO_4^{2-} \xleftarrow{-H^+} HSO_4^- \xrightarrow{+H^+} H_2SO_4$$

Сила кислородсодержащих кислот увеличивается с ростом формального заряда их центрального атома, при условии что эти формальные заряды определяются для льюисовых структур, подчиняющихся правилу октета. Другой способ оценки силы кислородсодержащих кислот заключается в подсчете числа атомов кислорода, присоединенных к атому М, но *не связанных* с атомами водорода. Это означает, что сила кислородсодержащих кислот общей формулы $MO_n(OH)_m$ должна увеличиваться с ростом n. На-

пример, азотная кислота, HNO_3 или $NO_2(OH)$, слабее хлорной кислоты, $HClO_4$ или $ClO_3(OH)$.

Метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП) позволяет предсказать **геометрическое строение** (форму) молекул и комплексных ионов. Основное правило метода ОВЭП заключается в том, что атомы и неподеленные пары, окружающие центральный атом молекулы, располагаются вокруг него так, чтобы свести к минимуму **отталкивание** всех **электронных пар**. **Стерическим числом** (СЧ) называется суммарное число атомов и неподеленных пар, окружающих центральный атом. Расположение всех электронных пар вокруг центрального атома в зависимости от их числа таково: при СЧ = 2 оно линейное, при СЧ = 3 – плоское тригональное, при СЧ = 4 – тетраэдрическое, при СЧ = 5 – тригонально-бипирамидальное и при СЧ = 6 – октаэдрическое (см. рис. 11-2).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в молекуле O_2 порядок связи равен 2, а в молекуле N_2 он равен 3?
2. Каковы льюисовы структуры молекул N_2, O_2 и F_2?
3. Какая из молекул имеет наибольшую энергию связи: O_2, F_2 или N_2?
4. Какого типа связь в молекуле HI – ковалентная или ионная?
5. Какого типа связь в NaCl – ковалентная или ионная?
6. Что понимается под незамкнутой оболочкой? Назовите какую-нибудь молекулу с незамкнутой оболочкой.
7. Как численно определяется формальный заряд?
8. Где выше порядок связи C—C – в этилене или в ацетилене?
9. Каков смысл утверждения, что ион аммония и метан представляют собой изоэлектронные частицы? Если это действительно так, почему они не обладают одинаковыми химическими свойствами?
10. Какая частица, состоящая из бора и водорода, изоэлектронна с метаном и ионами аммония? Может ли существовать такое соединение бора?
11. Изоэлектронен ли молекулярный комплекс, состоящий из BF_3 и NH_3, какому-либо органическому соединению?
12. Чем отличаются льюисовы кислоты и основания от кислот и оснований Бренстеда, а также от кислот и оснований Аррениуса?
13. Какая из частиц, стоящих в левой части уравнения растворения аммиака в воде

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

(или частица, являющаяся их производной), представляет собой кислоту, а какая основание в соответствии с определениями Аррениуса, Бренстеда и Льюиса?

14. Почему сера способна образовывать связи сразу с шестью атомами фтора (в SF_6), а кислород – максимум с двумя (в OF_2)?

15. Что представляют собой резонансные структуры?
16. Что такое резонансный гибрид?
17. Почему для описания химической связи в нитратном ионе NO_3^- необходимы три резонансные структуры?
18. В чем различие между степенью окисления и формальным зарядом? Как вычисляется каждый из них для атомов в молекулах?
19. Какая кислота сильнее, $Te(OH)_6$ или H_3PO_4? Почему?
20. Как зависит кислотность кислородсодержащей кислоты от формального заряда ее центрального атома?
21. Как зависит кислотность кислородсодержащей кислоты от числа атомов кислорода (не связанных с атомами водорода), которые просоединены к центральному атому кислоты?
22. Какая кислота сильнее, хлорная, $HClO_4$, или азотная, HNO_3? Объясните ответ.
23. В чем заключается метод ОВЭП? На основании каких правил он позволяет предсказывать молекулярную геометрию?
24. Что называется стерическим числом (СЧ)? Каково стерическое число для молекулы CO_2? Для SF_4? Для PF_5? Для SF_6?
25. Как должны располагаться вокруг атома шесть электроиных пар, чтобы отталкивание между ними было минимальным?
26. Какова молекулярная геометрия SF_4 и ClF_3?
27. Как метод ОВЭП объясняет геометрическое строение молекулы XeF_6?
28. Почему метод ОВЭП не в состоянии правильно предсказать геометрическое строение молекулы IF_7? Какую форму он предсказывает для нее?
29. Каково геометрическое строение комплексного иона $TeCl_6^{2-}$? Согласуется ли оно с предсказаниями метода ОВЭП? Объясните причину несоответствия.
30. Что больше – отталкивание между двумя неподеленными парами или отталкивание между двумя связывающимн парами электронов? Как это различие влияет на величину угла между связями в молекуле H_2O?

Задачи

Льюисовы структуры

1. Запишите льюисовы структуры атомов или ионов Na, C, Si, Cl, Ca^{2+}, K^+, Ar, Cl^- и S^{2-}.
2. Каковы льюисовы структуры двухатомных молекул и молекулярных ионов O_2, CO, Li_2^+ и CN^-?
3. Каковы льюисовы структуры молекул Cl_2, N_2, NO и HCl? Какие из этих молекул могут обладать парамагнитными свойствами и на чем основываются такие предсказания?
4. Запишите льюисовы структуры для $BaCl_2$, PH_3, NH_4Cl_3, HOCl (в этой молекуле нет связи H—Cl), H_2O, H_2O_2 и NO_2^-.

5. Запишите льюисовы структуры для $CaCl_2$, SiH_4, CS_2 (в этой молекуле нет связи S—S), ClO_2 (диоксид хлора), ClO_2^- (хлорит-ион) и N_2O.
6. Запишите льюисовы структуры для BrO_4^-, SiH_4, PCl_4^+, CH_2Cl_2 и BF_4^-.
7. Ксенон образует ряд интересных молекул и ионов со фтором и кислородом. Запишите льюисовы структуры для следующих частиц: XeO_4, XeO_3, XeF_8^{2-}, XeF_6, XeF_4, XeF_2 и XeF^+. Укажите, на каких атомах в этих льюисовых структурах имеются отличные от нуля формальные заряды. По возможности избегайте структур с большими формальными зарядами. Основываясь на соображениях о закономерном изменении эффективных атомных радиусов, предскажите, больше или меньше длина связи Xe—F в молекуле XeF_4, чем длина связи I—F в изоэлектронном ионе IF_4^-.
8. Азот образует трифторид NF_3, но молекула NF_5 не существует. Однако для фосфора известны оба аналогичных соединения, PF_3 и PF_5. Запишите льюисовы структуры для NF_3, PF_3 и PF_5. Попробуйте объяснить, почему молекула PF_5 устойчива, а молекула NF_5 неустойчива. На основании этого предскажите, какая из следующих молекул не существует: OF_2, OF_4, OF_6, SF_2, SF_4, SF_6. Запишите льюисовы структуры и дайте пояснения, отвечающие вашему предположению.
9. Запишите льюисовы структуры для CO_2 и SO_2. К какому типу ближе характер связи C—O, к ионному или ковалентному? Какова форма молекул CO_2 и SO_2?
10. Молекула ацетилена HCCH имеет линейное строение. Запишите льюисову структуру ацетилена. Имеет ли, по вашему мнению, связь C—C в C_2H_2 большую длину, чем в C_2H_4? Сравните энергии связи C—C в C_2H_4 и C_2H_2.
11. Иод образует несколько оксианионов типа IO_x^{n-}. Запишите льюисовы структуры IO_3^-, IO_4^- и IO_6^{5-}. Предскажите относительную длину связи I—O в этих оксианионах.
12. Запишите льюисову структуру молекулы S_2. Больше или меньше энергия связи S_2 энергии связи молекулы Cl_2?
13. Запишите льюисовы структуры для BF_3 и NO_3^-. Что общего между этими молекулярными частицами?
14. Запишите льюисовы структуры для CN^- и CO. Объясните, почему длина связи C—O в CO короче, чем в CO_2.
15. Запишите льюисовы структуры для перечисленных ниже молекул и ионов. При необходимости приведите резонансные структуры. В каждом случае укажите отличные от нуля формальные заряды на атомах.

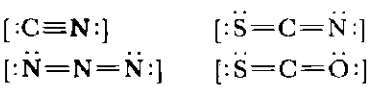
а) FBr
б) S_2
в) Cl_2
г) P_2
д) NCO^-
е) CNO^-
ж) $BeCl_2$
з) CS_2
и) BF_3
к) SO_3
л) CO_3^{2-}
м) CF_4
н) $SiBr_4$
о) BF^-_4
п) NCl_3

р) PF_3 ф) SO_2 ш) N_2F_2
с) CH^-_3 х) SF_6 щ) CsF
т) SF_2 ц) Na_2O э) SrO
у) XeO_3 ч) ClO_2

16. Для каждого из следующих случаев приведите пример известного вам химического соединения с его льюисовой структурой.
а) Двухатомная молекула с одним неспаренным электроном.
б) Трехатомная молекула с двумя двойными связями.
в) Двухатомная молекула с разделением формальных зарядов.
г) Двухатомная молекула с частично ионным характером связи.
д) Оксид щелочноземельного металла.
е) Молекула или ион с двумя эквивалентными резонансными структурами.
ж) Молекула или ион с тремя эквивалентными резонансными структурами.
17. Предскажите относительную длину связей N- O в NO_2^+, NO_2 и NO_2^-.
18. Боразин имеет формулу $(BHNH)_3$. Комбинация атома бора и атома азота изоэлектронна с двумя атомами углерода и имеет одинаковую с ними сумму атомных масс. Запишите приемлемую льюисову структуру боразина. Можно ли записать для него несколько эквивалентных структур?

Формальный заряд

19. Для каждой из следующих молекулярных частиц найдите формальный заряд каждого атома и укажите суммарный заряд всей частицы:



20. В диазометане (H_2CNN) один атом азота присоединен непосредственно к атому углерода, а второй атом азота присоединен к первому. Запишите для этой молекулы льюисовы структуры при условии, что а) два атома N соединены между собой тройной связью, б) второй атом N образует две двойные связи: с C и N. В правильно составленной льюисовой структуре каждый из атомов C и N должен иметь в своей валентной оболочке по восемь электронов. Каковы формальные заряды на атомах в каждой из двух структур?

Льюисовы кислоты и основания

21. Укажите, какая молекула или ион является льюисовой кислотой, а какая – льюисовым основанием в следующих реакциях:

а) $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$

б) $C_2H_3O_2^- + HF \rightarrow HC_2H_3O_2 + F^-$

22. Триметилфосфин, $(CH_3)_3P$, реагирует с атомами кислорода с образованием триметилфосфиноксида, $(CH_3)_3PO$. Является в этой реакции триметилфосфин льюисовой кислотой или льюисовым основанием?

Резонансные структуры

23. Когда уксусная кислота ионизована в растворе, две ее углерод-кислородные связи имеют одинаковую длину. Запишите две резонансные структуры для ацетат-иона, объясняющие этот факт.
24. Электронное строение тиоцианатного иона, NCS^-, может быть представлено гибридом двух резонансных структур. Запишите эти две структуры и определите в каждой из них порядок связей углерод – азот и углерод—сера.

Кислородсодержащие кислоты

25. Периодная (ортоиодная) кислота, $(HO)_5IO$, является кислородсодержащей кислотой. Запишите ее льюисову структуру. Объясните, почему длина связи I—O (1,78 Å) меньше длины связи I—OH (1,89 Å).
26. Должна ли $(HO)_5IO$ быть более сильной или более слабой кислотой по сравнению с $Te(OH)_6$?

Метод ОВЭП

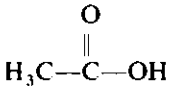
27. Предскажите форму каждой из следующих молекул:

а) CS_2	е) SiH_4	л) IF_5
б) SO_3	ж) SF_2	м) OF_2
в) ICl_3	з) SeF_6	н) H_2Te
г) BF_3	и) PF_3	
д) CBr_4	к) ClO_2	

28. Каково геометрическое строение каждой из следующих молекул или ионов: CH_4, BF_3, NF_3, ICl_4^-, H_2O?
29. Каково геометрическое строение следующих молекул и ионов: BrO_3^-, $CHCl_3$, ClO_4^-, H_2S?
30. Приведите примеры молекул и ионов, имеющих такие состав и структуру:

а) $[AB_3]^{2-}$ плоская	д) $[AB_4]^-$ тетраэдрическая
б) $[AB_3]$ плоская	е) $[AB_4]^{2-}$ тетраэдрическая
в) $[AB_3]$ пирамидальная	ж) $[AB_2]$ линейная
г) $[AB_3]^-$ пирамидальная	з) $[AB_2]$ изогнутая

31. Каково расположение связей вокруг каждого из атомов углерода в молекуле уксусной кислоты:



Какая из связей углерод- кислород в этой молекуле длиннее?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bent H. A.*, "Isoelectronic Systems", J. Chem. Educ., **43**, 170 (1966).
2. *Emeléus H. J., Sharpe A. G.*, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 4th ed., Halsted Press, Div. of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1973.
3. *Гиллеспи Р.*, Геометрия молекул. Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
4. *Gimarc B. M.*, "The Shapes of Simple Polyatomic Molecules and Ions", J. Amer. Chem. Soc., **92**, 266, (1970).
5. *Gray H. B.*, Chemical Bonds, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1973.
6. *Liebman J. F.*, "Comments and a Warning about Isoelectronic Systems", J. Chem. Educ., **48**, 188 (1971).
7. *Mackay K. M.*, Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 2nd ed., Intertext Books, London, 1972.
8. *Pauling L.*, The Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1967. [Есть перевод 1-го издания: *Полинг Л.*, Природа химической связи. Пер. с англ.–М.: Госхимиздат, 1947.]
9. *Pimentel G. C., Spratley R. D.*, Understanding Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1971.
10. *Ryschkewitsch G. E.*, Chemical Bonding and the Geometry of Molecules, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
11. *Sanderson R. T.*, Chemical Bonds and Energy, 2nd ed., Academic Press, New York, 1976.

ГЛАВА

12

Двухатомные молекулы

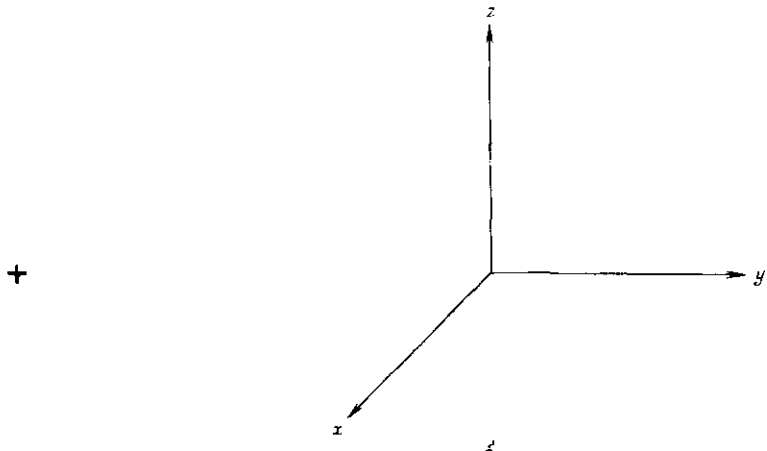
Теория не является самоцелью науки, она занимается реальными, а не вымышленными проблемами. С точки зрения физика, теория больше напоминает дипломатию, чем твердые убеждения.

Дж. Дж. Томсон (1856–1940)

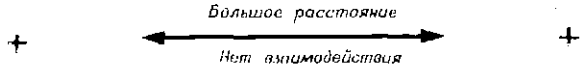
Важнейшие понятия

12-1. Молекулярные орбитали. Длина связи. Перекрывание орбиталей и связывающие орбитали. Узловые плоскости и разрыхляющие орбитали. Сигма (σ)-орбитали. Процесс заполнения орбиталей. Эффективное число связывающих электронов.
12-2. Гомоядерные двухатомные молекулы. Пи(π)-орбитали. Вырожденные энергетические уровни. Парамагнетизм и диамагнетизм.
12-3. Гетероядерные двухатомные молекулы. Электрические дипольные моменты. Ионный характер связи.

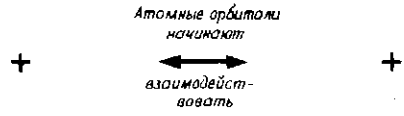
В рабочий язык химии прочно вошли льюисовы представления и электронно-точечные структурные формулы. Если известна льюисова структура молекулы, можно кое-что сказать об устойчивости, порядке, энергиях и длинах связей этой молекулы. А если воспользоваться методом ОВЭП, часто удается предсказать и геометрическое строение молекулы. В данной главе будет показано, что можно продвинуться еще дальше в определении электронного строения молекул, исходя из рассмотрения пространственной направленности и энергии валентных атомных орбиталей, принимающих участие в образовании химической связи. Этот более глубокий метод анализа известен под названием **теории молекулярных орбиталей**.


z
y
x

а б


Большое расстояние
Нет взаимодействия

в


Атомные орбитали начинают
взаимодействовать

г

д

12-1. Молекулярные орбитали

В гл. 9 было показано, что свойства атомов удается объяснить характером атомных орбиталей. Еще раньше, в гл. 8, мы видели, что уравнение Шрёдингера дает набор волновых функций $\psi(x, y, z)$, обладающих тем свойством, что значение функции $|\psi(x, y, z)|^2$ в каждой точке пространства характеризует плотность вероятности обнаружить электрон в этой точке. Если электрон находится в квантовом состоянии, онисываемом квантовыми числами n, l и m, вероятность обнаружить электрон в небольшом элементе объема dv в окрестности точки (x, y, z) равна

$$|\psi_{n,l,m}(x, y, z)|^2 dv$$

При онисании строения многоэлектронных атомов мы воспользовались наглядным представлением о функциях вероятности, или орбиталях, как об облачных образованиях, которые мы затем заселяли электроиами. Чтобы получить нредставление о строении молекулы, необходимо найти для заданного расположения атомов набор молекулярных орбиталей и затем заселить эти орбитали имеющимися электронами, помещая, как и раньше, на каждую орбиталь не более двух электронов. Но прежде чем мы ноступим указанным образом, посмотрим, что происходит, когда два атома водорода сближаются, образуя молекулу.

Химическая связь в молекуле H_2

Два атома водорода, находящиеся на большом расстоянии друг от друга, нс оказывают взаимного влияния. Но при сближении они начинают взаимодействовать. Два ядра с одинаковыми ноложительными зарядами отталкиваются, и два электронных облака также отталкиваются друг от друга. Однако самым важным взаимодействием оказывается притяжение между ядром одного атома и электронным облаком другого атома. При сближении атомов их электронные облака втягиваются в область между ядрами (рис. 12-1, *г*). Комбинация двух ядер и двух электронов устойчивее (имеет более низкую энергию), чем два изолированных ядра, каждое со своим электроном. Чем больше сближаются ядра, тем больше возрастает в пространстве между ними электронная плотность, тем ниже становится

Рис. 12-1. Образование химической связи в молекуле H_2.
а – плотность вероятности обнаружения электрона на 1*s*-орбитали атома водорода; *б* – сферическая поверхность, охватывающая область, в которой вероятность обнаружить электрон составляет 99%; *в* – два далеко удаленных друг от друга атома водорода, не оказывающих влияния один на другой; *г* – сближение атомов: каждое электронное облако испытывает притяжение к ядру второго атома и деформируется, в области между ядрами происходит возрастание электронной плотности; *д* – сильное сближение атомов: начинает сказываться отталкивание между их ядрами, равновесное расстояние между атомами определяется балансом сил притяжения и отталкивания.

энергия и тем прочнее оказывается комбинация атомов (которую теперь можно называть молекулой). Однако этот процесс имеет предел. Если ядра сближаются слишком сильно, отталкивание между ними начинает преобладать. За этим пределом отталкивание ядер превышает притяжение электронных облаков к ядрам.

На рис. 12-2 показано, как зависит от расстояния между двумя атомами H потенциальная энергия молекулы H_2. Существует промежуточное *равновесное расстояние*, на котором силы притяжения и отталкивания уравновешиваются. Если атомы раздвигаются, силы притяжения сводят их снова. Если же они слишком сближаются, силы отталкивания возвращают их на место. Поведение двух атомов водорода в молекуле H_2 таково, как если бы они были связаны пружинкой. Наличие положения равновесия как раз и имеется в виду, когда говорят о **длине связи** (см. рис. 12-1, *д* и 12-2).

Взаимодействием, делающим молекулу устойчивой, является притяжение ядер к сконцентрированной между ними электронной плотности. Эту

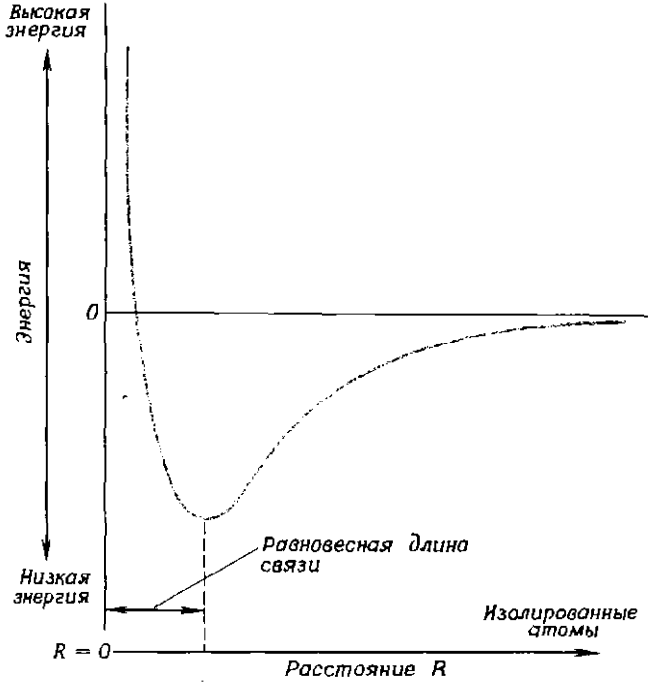


Рис. 12-2. Кривая потенциальной энергии для молекулы H_2. По мере сближения изолированных атомов и уменьшения расстояния (R) между ядрами потенциальная энергия уменьшается из-за притяжения между электронными облаками и ядрами, но затем она снова возрастает из-за отталкивания между ядрами. Равновесная длина связи соответствует межъядерному расстоянию в минимуме потенциальной энергии (когда притяжение и отталкивание уравновешиваются и молекула стабильна).

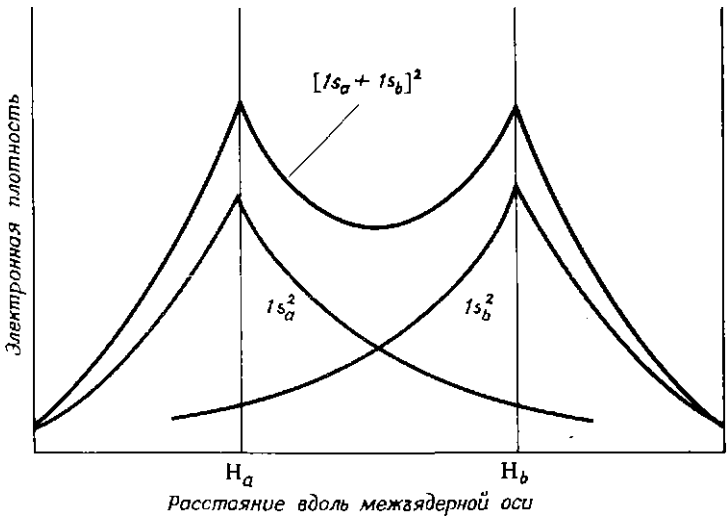
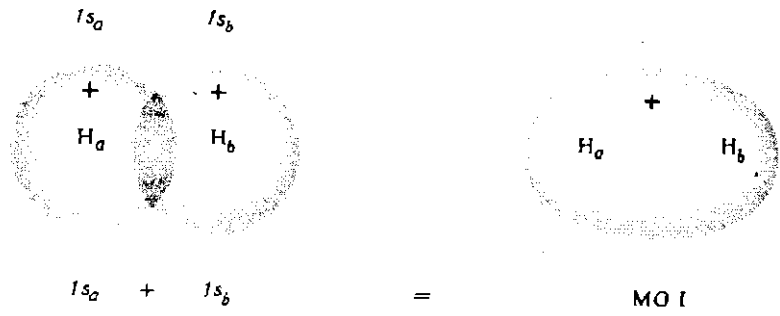


Рис. 12-3. Молекулярные орбитали как линейные комбинации (сумма и разность) атомных орбиталей. Если обозначить волновую функцию 1*s*-состояния атома водорода ψ_{1s} просто как 1*s*, соответствующая этому состоянию функция электронной плотности запишется как $[1s]^2$. Аналогично функция электронной плотности для молекулярной орбитали, полученной суммированием атомных орбиталей, записывается как $[1s_a + 1s_b]^2$, где $1s_a$ и $1s_b$ волновые функции соединяющихся атомов водорода, H_a и H_b.
а – график электронной плотности, соответствующей атомным орбиталям двух атомов водорода (цветные кривые) и молекулярной орбитали (черная кривая); *б* – схематическое изображение образования молекулярной орбитали в результате составления комбинации атомных орбиталей (знаки плюс относятся к волновой функции, а не к зарядам).

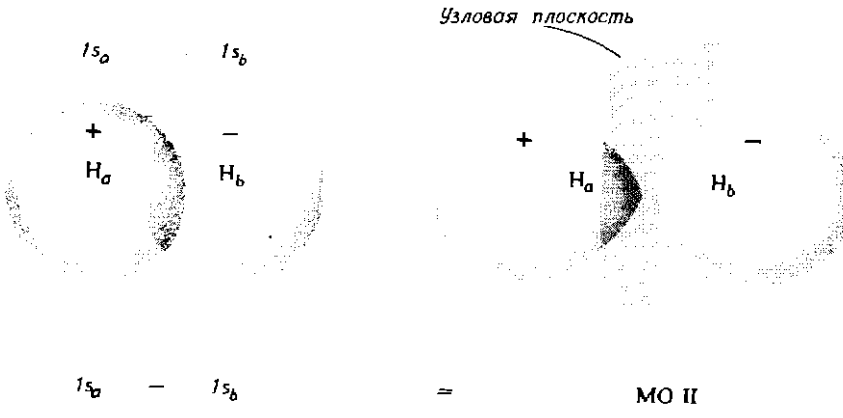
концентрацию электронной плотности в молекуле водорода можно представить себе как результат **перекрывания** 1s-орбиталей двух атомов H. Если для простоты заменить обозначения атомных волновых функций ψ_{1s} символом $1s$, то электронную плотность атома водорода можно будет описывать функцией $[1s]^2$. [Здесь мы используем квадратные скобки, чтобы избежать путаницы с обозначениями электронных конфигураций атомов, например $(1s)^2(2s)^1$ и т. п.] Можно построить молекулярную орбиталь (сокращенно МО), суммируя две атомные волновые функции атомов a и b, в результате чего получится молекулярная волновая функция $1s_a + 1s_b$. Электронная плотность вероятности в таком молекулярном состоянии определяется квадратом полученной молекулярной волновой функции: $[1s_a + 1s_b]^2$. Как видно из рис. 12-3, *а*, указанная комбинация атомных орбиталей описывает накопление электронной плотности между ядрами, которым мы выше объяснили образование химической связи. В молекуле водорода обсуждаемая молекулярная орбиталь заполнена двумя электронами, имеющими противоположно направленные (спаренные) спины, и соответствует образованию простой ковалентной связи. Молекулярная орбиталь подобного типа называется **связывающей орбиталью**.

Комбинировать две атомные волновые функции, $1s_a$ и $1s_b$, можно не только одним способом. Что если вычесть одну такую функцию из другой? Другими словами, что если скомбинировать атомные волновые функции с противоположными знаками, т. е. в противофазе? Результаты сопоставляются на рис. 12-4. На рис. 12-4, *а* показан результат суммирования атомных волновых функций с образованием молекулярной орбитали $[1s_a + 1s_b]$. На рис. 12-4, *б* показан результат вычитания одной атомной орбитали из другой с образованием молекулярной орбитали $[1s_a - 1s_b]$. Волновая функция $1s_a - 1s_b$ изменяет свой знак на полпути между ядрами, таким образом ее квадрат обращается в нуль в **узловой плоскости**, которая делит пополам отрезок прямой между ядрами и перпендикулярна ему. Если электроны находятся на этой молекулярной орбитали молекулы, вероятность найти их на указанной узловой плоскости равна нулю. Вместо того чтобы концентрироваться между ядрами, большая часть электронной плотности в этом случае концентрируется за пределами межъядерной области. Поэтому ядра не стягиваются друг с другом вследствие притяжения к электронам, а, наоборот, расталкиваются. Молекулярная орбиталь этого типа называется **разрыхляющей орбиталью**.

На рис. 12-5, *а* показаны кривые потенциальной энергии для связывающей и разрыхляющей орбиталей. Чем ближе друг к другу ядра молекулы H_2 в разрыхляющем состоянии, тем большая расталкивающая сила действует на них со стороны электронных облаков и тем выше энергия молекулы. При любом расстоянии между ядрами энергия молекулы больше, чем энергия двух изолированных атомов. На рис. 12-5, *б* показаны энергии связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей при равновесном межъядерном расстоянии (равновесной длине связи) и они сопоставлены с энергией электронов на 1s-орбиталях изолированных атомов.

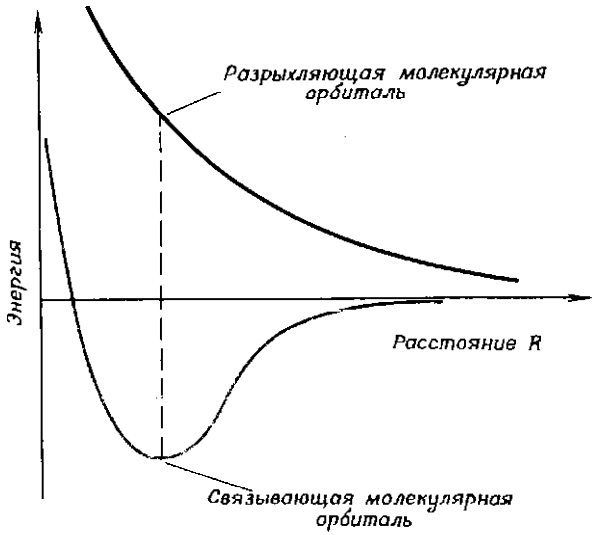


а

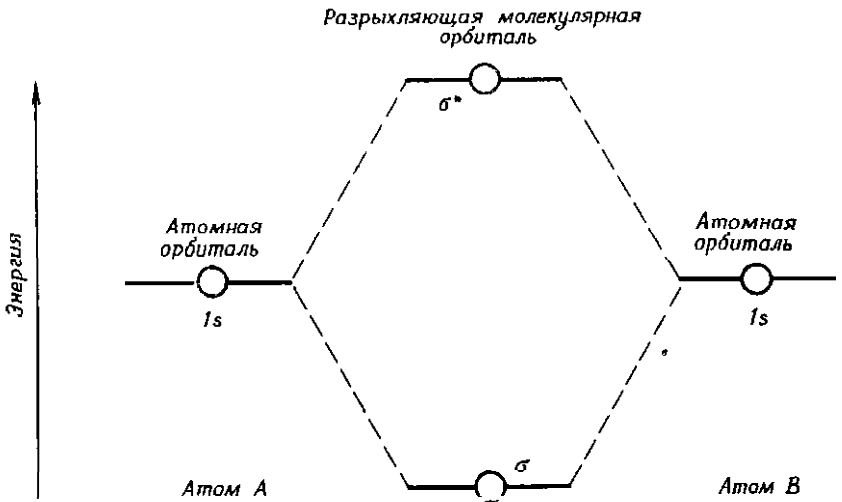


б

Рис. 12-4. Комбинации двух атомных 1*s*-орбиталей, образующие две молекулярные орбитали (МО).
а – суммирование двух атомных волновых функций (комбинация с одинаковыми знаками) с образованием молекулярной орбитали, имеющей высокую электронную плотность в пространстве между ядрами. Электроны на такой орбитали удерживают молекулу как единое целое и поэтому она называется связывающей орбиталью; *б* – вычитание одной атомной функции из другой (комбинация с разными знаками); электронная плотность, соответствующая полученной молекулярной орбитали, концентрируется за пределами межъядерной области. На узловой плоскости, проходящей через середину межъядерной оси перпендикулярно к ней, вероятность обнаружить электрон всюду равна нулю. Электроны на такой молекулярной орбитали расталкивают ядра молекул, поэтому такая орбиталь называется разрыхляющей.


Разрыхляющая молекулярная орбиталь
Энергия
Расстояние R
Связывающая молекулярная орбиталь

а


Разрыхляющая молекулярная орбиталь
σ*
Энергия
Атомная орбиталь
1s
Атомная орбиталь
1s
σ
Атом A
Атом B
Разрыхляющая молекулярная орбиталь
Молекула

б

Таким образом, атомные 1*s*-орбитали двух атомов можно комбинировать двумя различными способами для получения двух молекулярных орбиталей – одной связывающей, а другой разрыхляющей. Связывающая орбиталь концентрирует электронную плотность между ядрами; разрыхляющая орбиталь концентрирует ее за пределами межъядерной области и вообще не имеет никакой электронной плотности на плоскости, проходящей точно посередине между ядрами. Обе эти молекулярные орбитали симметричны относительно вращения вокруг прямой, соединяющей ядра; сказанное означает, что при вращении вокруг данной прямой ни форма электронного облака, ни знак комбинации волновых функций не изменяются. Орбитали с такой симметрией называются **сигма(σ)-орбиталями**. Связывающую орбиталь отличают при записи от разрыхляющей орбитали тем, что последней присваивают значок *. [Молекулярные орбитали различных типов обозначаются символами «сигма» (σ), «пи» (π), «дельта» (δ),... по аналогии с обозначениями атомных орбиталей: *s*, *p*, *d*,...]

Процесс заселения электронами молекулярных орбиталей

Воспользуемся уже знакомым нам принципом заполнения Паули, чтобы объяснить возможность существования молекул H_2^+, H_2, He_2^+ и He_2. Молекулярный ион водорода H_2^+ имеет два ядра (протона), но всего один электрон. По соображениям Паули, этот электрон должен находиться на молекулярной орбитали с самой низкой энергией, а согласно рис. 12-5, *б*, это должна быть связывающая σ-орбиталь. Молекуляриый ион H_2^+ должен быть слабоустойчивым.

Молекула водорода H_2 состоит из двух ядер (протонов) и двух электронов. Оба электрона могут находиться на связывающей σ-орбитали при условии, что их спины спарены; в результате возникает электронная пара, создающая ковалентную связь. Энергия связи (энергия, необходимая для полного разъединения атомов) в данном случае должна быть гораздо больше, чем в молекулярном ионе водорода.

Молекулярный ион гелия He_2^+ состонт из двух гелиевых ядер и трех электронов. Хотя энергии гелиевых орбиталей, как атомных, так и молеку-

Рис. 12-5. Энергетика образования связи в молекуле H_2.
а – кривая потенциальной энергии молекулы с электронами на связывающей орбитали, имеющая минимум при экспериментально наблюдаемом межъядерном расстоянии. Энергия молекулы с электронами на разрыхляющей орбитали всегда больше энергии полностью изолированных атомов, оиа монотонно возрастает по мере сближения атомов;
б – энергетические уровни двух нижних молекулярных орбиталей для молекулы водорода, а также уровни 1*s*-орбиталей изолированных атомов, комбинация которых дает эти молекулярные орбитали. Символ σ указывает, что орбиталь симметрична относительно вращения вокруг межъядерной оси, т.е. что при вращении вокруг этой оси орбиталь не меняет своей формы. Звездочка у символа орбитали указывает на ее разрыхляющий характер.

лярных, отличаются от энергии водородных орбиталей из-за различия в ядерных зарядах, относительное расположение атомных и молекулярных энергетических уровней одинаково. Для гелия можно по-прежнему пользоваться приведенным выше для водорода рис. 12-5,*б*, если надлежащим образом изменить энергетическую шкалу.

Первые два электрона в молекулярном ионе He_2^+ располагаются со спаренными спинами на связывающей σ-орбитали и заполняют ее. А что происходит с третьим электроном? Согласно принципу запрета Паули, он не может занимать σ-орбиталь, а должен разместиться на следующем, более высоком энергетическом уровне, который соответствует разрыхляющей σ*-орбитали. Этот третий электрон выталкивается из межъядерной области из-за наличия в ней первых двух электронов и вынужден находиться во внешней области, за пределами обоих ядер. Такой электрон оказывает на молекулярную систему разрушающее действие – он расталкивает ядра. Молекула имела бы бо́льшую устойчивость, если бы в ней не было третьего электрона. В сущности, он компенсирует действие одного из связывающих электронов, и в результате молекула испытывает **эффективное связывающее действие** всего одного электрона, т.е. в молекуле образуется неполная, одноэлектронная ковалентная связь. Энергия связи в ионе He_2^+ должна быть поэтому меньше, чем в молекуле H_2.

В молекуле He_2 четвертый электрон также вынужден находиться на разрыхляющей орбитали. Теперь в молекуле имеются два связывающих и два разрыхляющих электрона. Такая молекула не более устойчива, чем изолированные атомы, и распадается. Трудно надеяться обнаружить молекулу He_2.

Оставим на время теорию и обратимся к опытным фактам. В табл. 12-1 указаны наблюдаемые энергии связи и длины связи для H_2^+, H_2 и He_2^+. Как и предполагалось, молекула He_2 не существует. Более того, измеренные энергии связи согласуются с результирующим числом связываю-

Таблица 12-1

Сопоставление предсказываемых и наблюдаемых параметров химической связи в простейших двухатомных молекулах

	Предсказания теории молекулярных орбиталей				Экспериментальные данные	
Молекула	Электронная конфигурация	Число связывающих электронов	Число разрыхляющих электронов	Эффективное число связывающих электронов	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$
H_2^+	$(\sigma)^1$	1	0	1	1,06	255
H_2	$(\sigma)^2$	2	0	2	0,74	432
He_2^+	$(\sigma)^2(\sigma^*)^1$	2	1	1	1,08	322
He_2	$(\sigma)^2(\sigma^*)^2$	2	2	0	Нет	Нет

щих электронов, к которому приводит теория молекулярных орбиталей. Длины связей тоже согласуются с эффективным числом связывающих электронов в молекуле. Чем больше связывающих электронов, тем сильнее взаимодействие между атомами в молекуле и тем меньше длина связи.

Пример 1

Какова электронная конфигурация иона H_2^-? Сколько в нем связывающих электронов? Сколько разрыхляющих электронов? Каково эффективное число связей? Больше или меньше длина связи в H_2 по сравнению с длиной связи в H_2? Какой молекулярный ион изоэлектронен с H_2?

Решение

Молекулярный ион H_2^- содержит три электрона. Потому в основном состоянии он имеет электронную конфигурацию $(\sigma)^2(\sigma^*)^1$. Два электрона в нем связывающие, а один – разрыхляющий, что означает наличие одного эффективного связывающего электрона, т.е. одноэлектронной связи. Длина связи в H_2^- должна быть больше, чем в H_2, из-за меньшего эффективного числа связывающих электронов в H_2^- (неполная одноэлектронная связь по сравнению с полной двухэлектронной связью). Молекулярный ион H_2^- изоэлектронен с He_2^+ (в каждом из них по три электрона).

Таким образом, мы видим, что теория молекулярных орбиталей хорошо объясняет экспериментальные данные. Но как распространить описанный подход на более сложные молекулы? Мысленный процесс, который будет использоваться нами для объяснения сначала двухатомных молекул, построенных из атомов более тяжелых элементов, а затем еще более сложных молекул, можно кратко сформулировать следующим образом:

1. Составление надлежащих комбинаций из атомных орбиталей для получения набора молекулярных орбиталей. Общее число полученных молекулярных орбиталей всегда должно быть равно числу взятых для составления комбинаций атомных орбиталей.

2. Выяснение последовательности энергий этих молекулярных орбиталей.

3. Расселение всех имеющихся в молекуле электронов по установленным молекулярным орбиталям, начиная с самой нижней; на каждую молекулярную орбиталь можно помещать максимум два электрона.

4. Исследование заполненных электронами орбиталей по их связывающему или разрыхляющему характеру для определения эффективного числа связывающих электронов. (Некоторые разрыхляющие орбитали могут иметь более низкую энергию, чем другие связывающие орбитали, и поэтому заполняются раньше них. Признаком связывающей орбитали является не более низкая энергия, а достижение *минимума* энергии при определенном межъядерном расстоянии, как показано на рис. 12-5,*а*.) Наличие двух нескомпенсированных связывающих электронов соответствует простой связи в рассмотренной выше модели Льюиса.

12-2. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ИЗ ОДИНАКОВЫХ АТОМОВ

Молекулы O_2, N_2 и Cl_2, состоящие из атомов только одного сорта, называются **гомоядерными**. В отличие от этого такие молекулы, как, например, HCl, CO или HI, называются **гетероядерными**. Попробуем распространить описанный выше простой подход к рассмотрению молекул H_2 и He_2, основанный на теории молекулярных орбиталей, на гомоядерные двухатомные молекулы элементов второго периода. Некоторые из таких молекул, например N_2, O_2 и F_2, устойчивы при нормальных условиях. Другие, например C_2 или Li_2, обнаруживаются только при высоких температурах, а третьи вообще не существуют. Как объясняет эти факты теория молекулярных орбиталей?

Первый этап исследования заключается в построении молекулярных орбиталей. Для этого воспользуемся валентными 2*s*- и 2*p*-орбиталями каждого из двух атомов молекулы. На рис. 12-6 схематически изображены их энергетические уровни, а на рис. 12-7 показаны типы различных молекулярных орбиталей, образованных комбинациями этих атомных орбиталей.

Из 2*s*-орбиталей двух атомов можно построить связывающую (σ_s) и разрыхляющую (σ_s^*) молекулярные орбитали точно таким же образом,

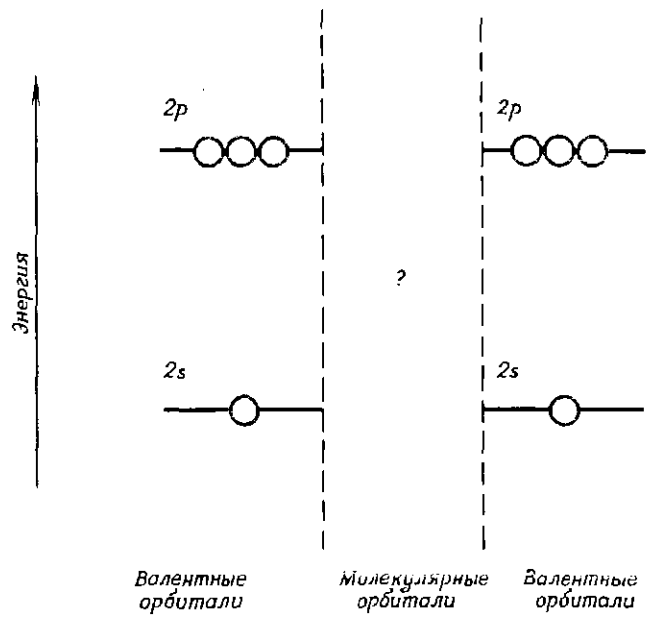


Рис. 12-6. Энергетические уровни 2*s*- и 2*p*-орбиталей для атомов элементов второго периода до составления из них комбинаций, образующих молекулярные орбитали.

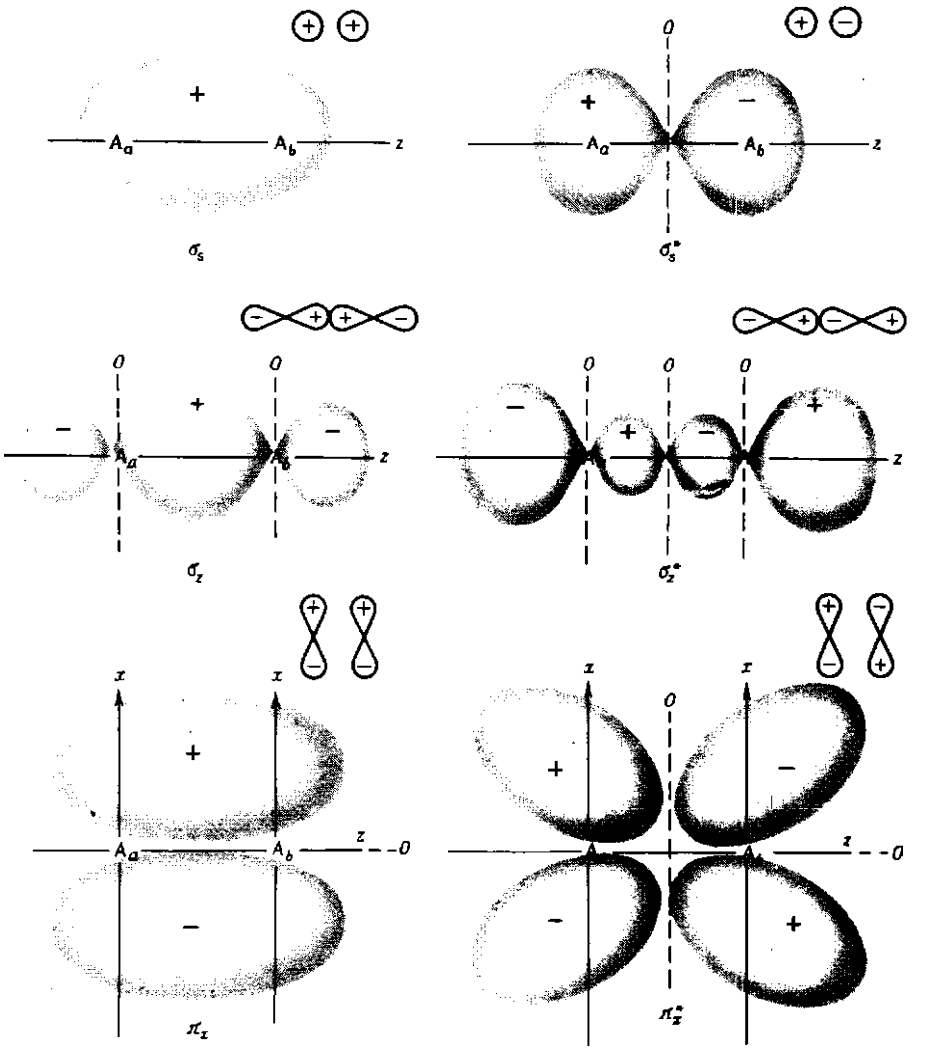


Рис. 12-7. Шесть типов молекулярных орбиталей, образованных линейными комбинациями орбиталей s, p_x, p_y и p_z двух одинаковых атомов в двухатомной молекуле. Прямая, соединяющая ядра атомов, выбрана в качестве оси z. Символ π означает, что при повороте молекулярной орбитали на 180° вокруг межъядерной оси электронное распределение остается прежним; единственным результатом вращения оказывается изменение знаков в разных частях волновой функции. Знаки плюс и минус относятся к волновой функции, а не к зарядам. Справа сверху над каждой молекулярной орбиталью указаны силуэты атомных орбиталей, комбинацией которых она получена. В верхнем ряду показаны комбинации из атомных орбиталей s-типа, в среднем ряду – комбинации из p_z-орбиталей, а в нижнем ряду – комбинации из p_x-орбиталей (эквивалентные комбинации получаются из p_y-орбиталей). Во всех трех рядах слева показаны связывающие орбитали, а справа – разрыхляющие. Пунктирные линии указывают положения узловых плоскостей, на которых электронная плотность всюду равна нулю.

как это делалось ранее из 1*s*-орбиталей. Если прямую, соединяющую ядра, выбрать в качестве оси z, то нетрудно убедиться, что все 2*p*-орбитали каждого атома подразделяются на два типа: $2p_z$-орбиталь, параллельная межъядерной оси, а также $2p_x$- и $2p_y$-орбитали, перпендикулярные ей. Две $2p_z$-орбитали двух атомов можно скомбинировать так, чтобы они имели одинаковые знаки в межъядерной области и тем самым способствовали концентрации электронной плотности между ядрами. Комбинирование орбиталей с противоположными знаками приводит к дефициту электронной плотности между ядрами. Соответствующие молекулярные орбитали обозначаются σ_z и σ_z^* (они изображены слева и справа в среднем ряду рис. 12-7). Они тоже относятся к орбиталям σ-типа, потому что обладают вращательной симметрией относительно оси z.

Две $2p_x$-орбитали на двух атомах могут быть скомбинированы в виде суммы (такая комбинация изображена в левой части нижнего ряда на рис. 12-7) или в виде разности (изображена в правой части нижнего ряда на том же рисунке). Первая комбинация, $[2p_x + 2p_x]^2$, дает молекулярную орбиталь, которая выглядит подобно растянутым исходным атомным 2*p*-орбиталям. Максимумы электронной плотности сконцентрированы в двух широких пучностях, выше и ниже узловой плоскости, совпадающей с узловой плоскостью исходных атомных 2*p*-орбиталей. Волновая функция этой молекулярной орбитали имеет в двух указанных пучностях противоположные знаки. Другая комбинация, $[2p_x - 2p_x]^2$, дает молекулярную орбиталь со второй узловой плоскостью и четырьмя максимумами электронной плотности, сконцентрированными в пучностях, которые расположены главным образом за пределами межъядерной области (правая часть нижнего ряда рис. 12-7). Молекулярная орбиталь с двумя пучностями является связывающей, а с четырьмя пучностями – разрыхляющей. Обе эти орбитали принадлежат к π-типу, который характеризуется иными свойствами симметрии при вращении вокруг оси z. Если эти **π-орбитали** повернуть на 180° вокруг оси z, облако электронной плотности не изменит вида, но знаки волновой функции в различных пучностях поменяются местами. Описанные молекулярные орбитали обозначаются соответственно π_x и π_x^*. Из двух атомных $2p_y$-орбиталей получается аналогичная пара молекулярных орбиталей, π_y и π_y^*.

Таким образом, из восьми атомных орбиталей мы построили восемь молекулярных орбиталей – четыре связывающие (σ_s, σ_z, π_x, π_y) и еще четыре разрыхляющие (σ_s^*, σ_z^*, π_x^*, π_y^*). В какой последовательности располагаются энергетические уровни этих орбиталей?

Молекулярные орбитали, полученные из атомных *s*-орбиталей, имеют более низкую энергию, чем полученные из *p*-орбиталей. Кроме того, из двух молекулярных орбиталей, образованных одними и теми же атомными орбиталями, связывающая орбиталь должна иметь более низкую энергию, чем разрыхляющая. Таким образом, двумя наиболее устойчивыми уровнями являются σ_s и σ_s^*. Наиболее устойчивыми связывающими орбиталями, полученными из атомных 2*p*-орбиталей, являются π_x и π_y, а не σ_z

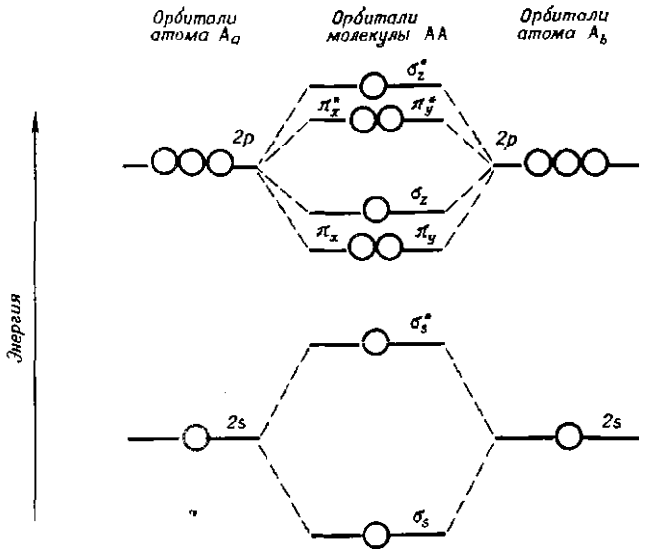


Рис. 12-8. Энергетические уровни молекулярных орбиталей, показанных на рис. 12-7. Среди молекулярных орбиталей, образованных атомными *s*- и *p*-орбиталями, связывающие устойчивее разрыхляющих. Молекулярные орбитали π_x и π_y устойчивее σ_z-орбитали, поскольку они позволяют электронам оставаться дальше от заполненной σ_s-орбитали.

вопреки старым представлениям и диаграммам, приведенным во многих старых учебниках. Такая последовательность уровней установлена тщательными современными исследованиями спектроскопических и магнитных свойств молекулярных частиц B_2 и N_2^+. Эта последовательность поддается объяснению, потому что электроны, поступающие на молекулярную орбиталь π_x, больше отдалены в пространстве от электронов на σ_s- и σ_s^*-орбиталях, чем если бы они поступали в первую очередь на σ_z-орбиталь. (При переходе к более тяжелым элементам второго периода, начиная с кислорода, происходит обращение энергетических уровней, поэтому у O_2 и F_2 орбиталь σ_z более устойчива, чем π_x и π_y. Однако для нашего обсуждения это не имеет значения, поскольку в O_2 и F_2 все три обсуждаемых уровня уже заполнены электронами.) Орбитали π_x и π_y имеют одинаковую энергию или, как говорят, соответствуют **вырожденному энергетическому уровню**. Выше (по энергии) этих орбиталей лежат две разрыхляющие орбитали, π_x^* и π_y^*, а самой высокорасположенной является разрыхляющая орбиталь σ_z^*. Полная диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей, построенных из атомных 2*s*- и 2*p*-орбиталей, показана на рис. 12-8.

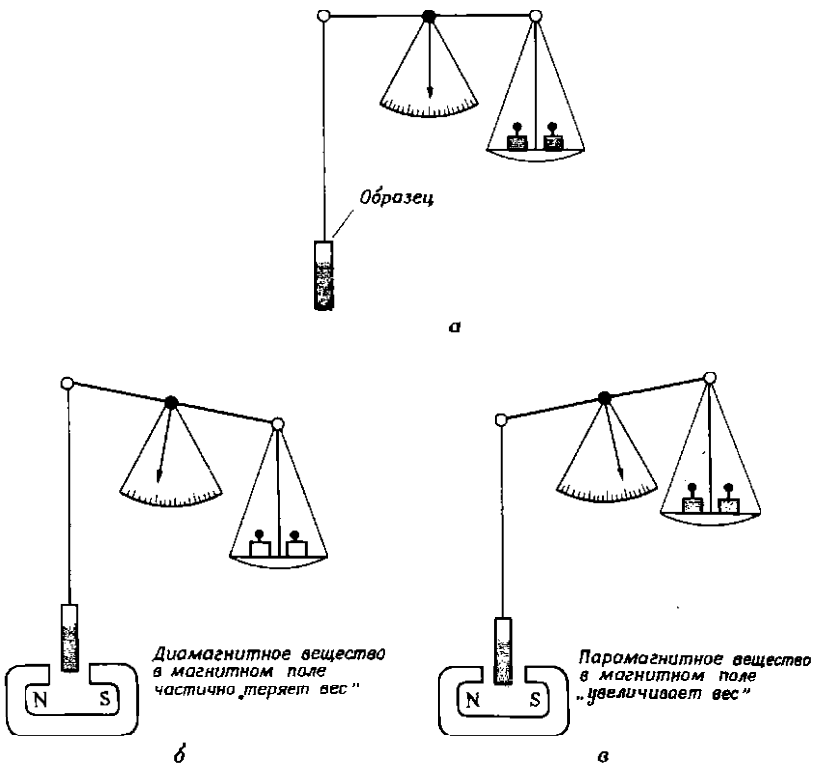


Рис. 12-9. Магнитные весы Гюи, позволяющие обнаруживать наличие или отсутствие неспаренных электронных спинов в веществе.
а – положение весов в отсутствие внешнего магнитного поля; *б* – положение весов с диамагнитным веществом, в котором отсутствуют неспаренные электроны: при включении внешнего магнитного поля диамагнитное вещество слабо выталкивается из магнитного поля; *в* – положение весов с парамагнитным веществом, обладающим неспаренными электронными спинами: при включении магнитного поля вещество втягивается в него.

Парамагнетизм и неспаренные электроны

Вещества, молекулы или ионы которых имеют электроны с неспаренными спинами, обнаруживают способность втягиваться в магнитные поля. Магнитное поле упорядочивает пространственную ориентацию неспаренных спинов и тем самым намагничивает вещество. Многие вещества, называемые **парамагнитными**, теряют намагниченность при их удалении из магнитного поля. Эти вещества содержат неспаренные электроны, и сила их втягивания в магнитное поле может использоваться для опреде-

ления молярной концентрации неспаренных электронов. Если вещество содержит только спаренные электроны, оно слабо выталкивается магнитным полем, так как поле индуцирует в нем небольшие магнитные моменты противоположного направления; такие вещества называются **диамагнитными**. Количество неспаренных электронов в молекуле вещества может быть определено при помощи магнитных весов, схематически изображенных на рис. 12-9. В следующем разделе мы познакомимся с примерами парамагнитных и диамагнитных молекул.

Последовательность заселения орбиталей двухатомных молекул

Начнем теперь последовательно заселять электронами молекулярные орбитали – но два электрона на орбиталь – и таким образом выясним электронное строение гомоядерных двухатомных молекул от Li_2 до Ne_2. Во всех этих молекулах имеется прежде всего четыре электрона, которые в изолированных атомах находились на внутренних 1*s*-орбиталях. В двухатомной молекуле два из этих четырех внутренних электронов находятся на связывающей молекулярной орбитали σ_{1s}, а два – на разрыхляющей орбитали σ^*_{1s}. Однако эти четыре электрона не оказывают никакого влияния на химическую связь, и поэтому можно считать, что они по-прежнему находятся на атомных 1*s*-орбиталях. Химическая связь в рассматриваемых здесь молекулах определяется только внешними электронами с атомных уровней с квантовым числом $n = 2$, поэтому необходимо рассматривать только те молекулярные орбитали, которые образованы атомными 2*s*- и 2*p*-орбиталями.

Литий. Атом лития имеет один валентный электрон, поэтому молекула Li_2 может иметь не больше двух связывающих электронов. Эти электроны спарены на низшей доступной для них молекулярной орбитали, σ_s. Следовательно, в молекуле Li_2 имеется одна ковалентная связь. Длина этой связи (2,67 Å) превышает длину связи в молекуле H_2 (0,74 Å), потому что в молекуле лития связь образуется более протяженными атомными орбиталями с $n = 2$, а не с $n = 1$. По этой же причине связь в Li_2 слабее, чем в H_2: энергия связи в Li_2 равна 110 кДж·моль$^{-1}$, а в H_2 – 432 кДж·моль$^{-1}$. Ядра атомов лития расположены дальше друг от друга, электронное облако распределено в большем объеме и силы притяжения между электронами и ядрами соответственно ослаблены.

Бериллий. В молекуле бериллия, Be_2, четыре валентных электрона. Два из них спарены на связывающей молекулярной орбитали σ_s, а два – на разрыхляющей σ^*_s. Такая электронная конфигурация означает отсутствие эффективного числа связей, что согласуется с опытными данными – в отличие от устойчивых двухатомных молекул элементов второго периода молекула Be_2 не существует.

Бор. Два новых валентных электрона в молекуле бора, B_2, помещаются на следующих в порядке возрастания энергии вакантных связывающих

молекулярных орбиталях: π_x и π_y. Согласно правилу Гунда, отталкивание между электронами заставляет их расселяться поодиночке на указанных орбиталях, а не заполнять со спаренными спинами одну из них. Но независимо от спаривания наличие двух электронов на связывающих орбиталях обусловливает образование простой ковалентной связи. Молекула B_2 имеет электронную конфигурацию

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$$

Символ KK означает наличие четырех электронов на внутренних оболочках с $n = 1$, которые не оказывают влияния на химическую связь. Согласно экспериментальным данным, длина связи в B_2 равна 1,59 Å, т.е. меньше, чем в молекуле Li_2 (2,67 Å). Энергия связи соответственно больше: 274 кДж·моль$^{-1}$ по сравнению с 110 кДж·моль$^{-1}$. Оба эффекта обусловлены большим положительным зарядом ядра бора, который обусловливает более прочное взаимодействие с электронами. Веским аргументом в пользу теории молекулярных орбиталей явилось экспериментальное обнаружение (путем магнитных измерений) в молекуле B_2 двух неспаренных электронов. Оно служит прямым подтверждением именно той последовательности орбитальных энергетических уровней σ_z и π_x, которая указана на рис. 12-8; если бы последовательность этих орбитальных уровней была обратной, оба электрона должны были располагаться со спаренными спинами на орбитали σ_z, и в молекуле не было бы неспаренных спинов. (Исторически дело обстояло так: неспаренные электроны в B_2 не были предсказаны заранее; экспериментальное обнаружение неспаренных электронов в B_2 заставило пересмотреть прежние взгляды на последовательность орбитальных энергий в двухатомных молекулах и придать ей вид, иллюстрируемый рис. 12-8.)

Углерод. Два новых электрона в молекуле углерода, C_2, окончательно заполняют связывающие молекулярные орбитали π_x и π_y. Таким образом, в молекуле C_2 эффективное число связывающих электронов равно четырем, и, согласно терминологии Льюиса, в ней образуются две ковалентные связи. В основном электронном состоянии эта молекула не должна содержать неспаренных спинов. В согласии с предсказаниями, энергия связи C_2 приблизительно вдвое больше, чем для B_2 (603 кДж·моль$^{-1}$ против 274 кДж·моль$^{-1}$), а длина связи меньше (1,24 Å против 1,59 Å). У молекулы C_2 не обнаруживается парамагнитных свойств.

Азот. В молекуле азота, N_2, все связывающие орбитали, энергетические уровни которых изображены на рис. 12-8, оказываются заполненными. Молекула N_2 имеет электронную конфигурацию:

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2, \text{ или}$$
$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2$$

Наличие шести связывающих электронов обусловливает существование в молекуле N_2 тройной связи. Отсутствие неспаренных электронов не дает оснований ожидать парамагнитных свойств у этой молекулы.

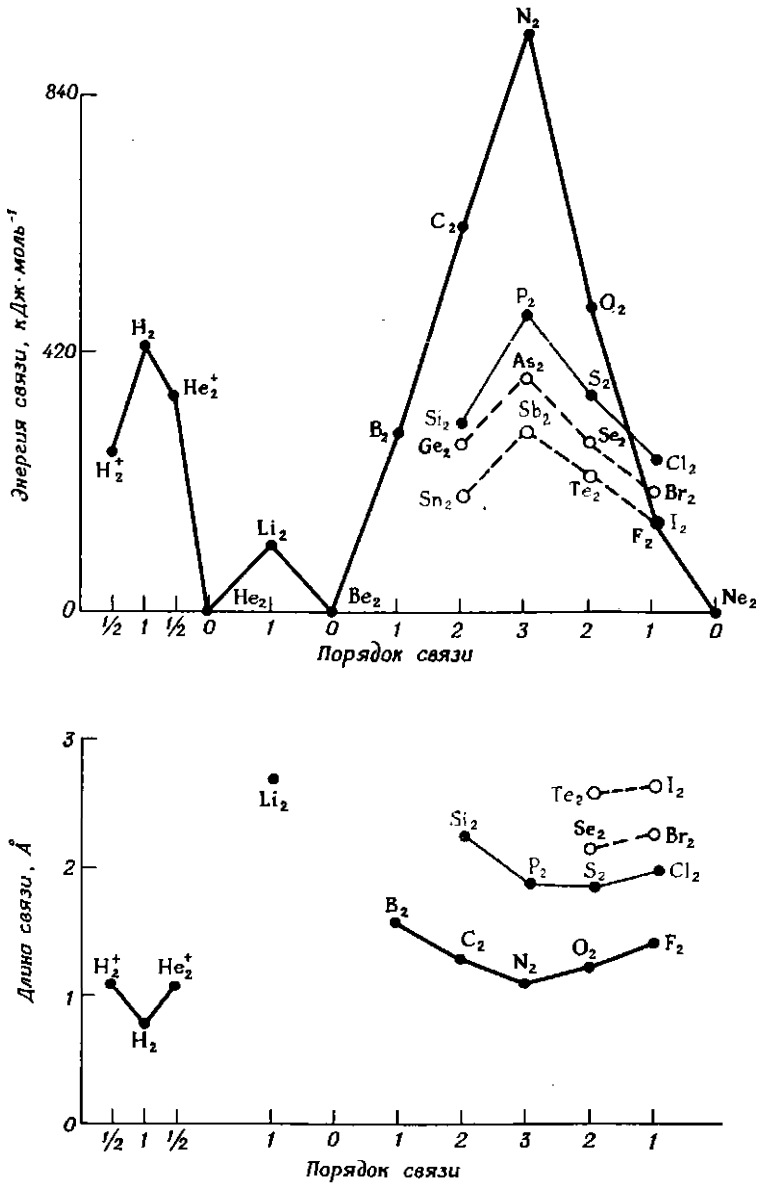


Рис.12-10. График зависимости энергии и длины связи от предсказываемого порядка связи в гомоядерных двухатомных молекулах. Энергия связи возрастает с повышением порядка связи, а длина связи, наоборот, уменьшается.

Азот имеет наибольшую энергию связи и наименьшую длину связи среди всех двухатомных молекул элементов второго периода, соответственно 942 кДж·моль$^{-1}$ и 1,10 Å. Возрастание энергии связи с повышением теоретического порядка связи (простая, двойная, тройная связь), показанное на рис. 12-10, происходит с поразительным постоянством. Как и предсказывает теория, молекула N_2 обладает парамагнитными свойствами.

Теперь мы в состоянии объяснить льюисову (валентную) структуру молекулы N_2

$$\ddot{N}{=}\ddot{N}$$

Три связи в этой молекуле обусловлены наличием трех пар электронов на молекулярных орбиталях π_x, π_y и σ_z. Две неподеленные пары электронов соответствуют, по крайней мере формально, взаимно компенсируемым вкладам в связь от электронов $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2$.

Ранее мы не пытались записать льюисову структуру для молекулы C_2. Согласно теории ковалентной связи Льюиса, такая молекула не может существовать. Теперь по аналогии с N_2 можно представить молекулу C_2 льюисовой структурой

$$\ddot{C}{=}\ddot{C}$$

в которой связи отвечают заполненным орбиталям π_x и π_y, а неподеленные пары интерпретируются точно так же, как и в молекуле N_2. Но, подобно BF_3, молекула C_2 обладает дефицитом электронов: вокруг каждого атома углерода имеется всего только шесть валентных электронов. Следует ожидать, что C_2 в состоянии акцептировать электронные пары от какого-либо донора, подобно тому как BF_3 акцептирует их от NH_3 с образованием молекулярного соединения (комплекса) BF_3NH_3. Но C_2 имеет также неподеленные пары электронов и поэтому может выступать еще и в роли донора электронов. Экспериментально молекула C_2 обнаруживается только при высоких температурах. При низких температурах каждый из двух атомов молекулы C_2 акцептирует электроны от атома С другой молекулы C_2 и одновременно отдает электроны, как донор, еще одному такому же атому. В результате возникает трехмерная структура, в которой каждый атом С связан ковалентными связями с тремя (структура графита) или с четырьмя (структура алмаза) другими атомами углерода.

Кислород. В молекуле кислорода, O_2, два следующих электрона, согласно правилу Гунда, вынуждены разместиться на двух разрыхляющих орбиталях, π_x^* и π_y^*, поодиночке. Из 12 валентных электронов, имеющихся в молекуле O_2, восемь занимают связывающие орбитали, а четыре — разрыхляющие. Эффективное число связывающих электронов равно 4, поэтому молекула оказывается двоесвязной. Два дополнительных по сравнению с N_2 электрона, которые располагаются на разрыхляющих орбиталях, компенсируют связывающее действие двух из шести электронов, обусло-

вливавшнх наличис в N_2 тройной связи. Длина и энергия связи в молекуле O_2 согласуются с предсказаниямн теорин (см. рнс. 12-10). Молекула O_2 имсет следующую электронную конфнгурацию:

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^2$$

Следует обратить вннманне на то, что последовательность энергетическнх уровней σ_z н $\pi_{x,y}$ переменилась (мы уже упомнналн об этом выше).

Теорня молекулярных орбиталей позволяет объяснить парамагнитные свойства молскулы O_2, обнаруживая наличие в ней двух неспаренных электронов, тогда как теория Льюиса не в состоянни сделать этого. В льюисовой структуре O_2 нет неспаренных электронов

$$:\dot{\ddot{O}}—\dot{\ddot{O}}:$$

Единственные возможные льюисовы структуры с двойными связями и двумя неспареннымн электронами нарушают симметрию молекулы, делая атомы кислорода неэквивалентными и создавая ошибочное впечатление, будто оба неспаренных электрона находятся на одном из атомов кислорода

$$\cdot\dot{\ddot{O}}=\dot{\ddot{O}}: \qquad :\dot{\ddot{O}}=\dot{\ddot{O}}\cdot$$

Оправдать такис льюисовы структуры O_2 может только предположение об их резонансе, т. е. представление об истинной электронной структурс O_2 как о резонаисном гибриде двух указанных выше структур с неспаренными электронами. Но такой подход представляется искусственным. Проще вместо льюисовых структур судить об электронном строении двухатомных молскул, пользуясь представлениями о молекулярных орбиталях.

Фтор. В молекуле фтора, F_2, заполнены все орбитальные энергетические уровни (за нсключением самого верхнего), показанные в среднем ряду рис. 12-8. Эта молекула имеет всего два нескомпенсированных связывающих электрона, что равносильно образованию простой ковалентной связи. Ее электрониое строение описывается конфигурацией

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4$$

Эиергия связи и длина связи характеризуются значениями, которых и следует ожидать при иаличии простой связи. Молекула F_2 диамагнитна.

Неон. Молекула неона, Ne_2, должна была бы иметь заполненными все орбнтальные энергетические уровни, изображенные в среднем ряду рис. 12-8, что привело бы к равенству числа связывающих и разрыхляющих электронов. В ней не должно существовать нескомпенсированных связывающих электронов, и поэтому нет причин, чтобы атомы Ne удерживались один возле другого. Как и следует ожидать, молекула Ne_2 не существует.

Двухатомные молекулы элементов следующих периодов. В табл. 12-2 приведсны экспернментальные данные для некоторых двухатомных молекул и молекулярных ионов. Частично эти данные представлены в графиче-

ском виде на рис. 12-10. Для молекул неметаллических элементов наглядно обнаруживаются закономерные изменения свойств по сравнению со свойствами молекул элементов второго периода; эти изменения могут быть объяснены возрастанием средних размеров орбиталей (при $n = 3$, 4 и 5) и соответственно ослаблением сил взаимодействия между валентными электронами и атомными ядрами. В ряду двухатомных молекул галогенов неожиданно слабой оказывается связь в молекуле F_2. Дело в том, что неподеленные электронные пары в F_2 расположены значительно ближе друг к другу, чем в молекулах более тяжелых галогенов, и, по-видимому, отталкивание столь близко расположенных неподеленных пар электронов является одной из причин сравнительно слабой связи в молекуле F_2.

Пример 2

Опишите электронное строение молекулярного иона O_2^-, пользуясь представлениями теории молекулярных орбиталей. Каков порядок связи в этой молекулярной частице и сколько в ней неспаренных электронов?

Решение

Молекулярный ион O_2^- имеет по 6 валентных электронов от каждого атома кислорода плюс еще 1 электрон, создающий заряд -1, т.е. всего 13 валентных электронов. Заполняя молекулярные орбитали согласно последовательности энергетических уровней, изображенной в среднем ряду рис. 12-8, нетрудно найти электронную конфигурацию

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^3$$

Таким образом, в ионе O_2^- имеется три нескомпенсированных связывающих электрона, что даст основание приписать ему порядок связи $1\frac{1}{2}$ и один неспаренный электрон.

Пример 3

Какая нейтральная молекула изоэлектронна молекулярному иону O_2^{2-}? Объясните факт возрастания длины связи в ряду

$$O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$$

Решение

Электронная конфигурация иона O_2^{2-} имеет вид

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4;$$

ион O_2^{2-} изоэлектронен с молекулой F_2 и имеет два нескомпенсированных связывающих электрона, что отвечает наличию простой связи (порядок связи равен 1). При удалении электронов с разрыхляющих орбиталей $\pi_{x,y}^*$ порядок связи возрастает, принимая следующие значения: 1 в O_2^{2-}, $1\frac{1}{2}$ в O_2^-, 2 в O_2, $2\frac{1}{2}$ в O_2^+. Повышение порядка связи приводит к уменьшению длины связи. Это позволяет объяснить возрастание длины связи O—O в указанном выше ряду.

Таблица 12-2

Параметры химической связи в некоторых гомоядерных двухатомных молекулах и ионах

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$
Ag_2	—	161,9
As_2	2,288	382,0
Au_2	2,472	225,5
B_2	1,589	274,0
Bi_2	—	195,0
Br_2	2,2809	190,1
C_2	1,2425	602,5
Cl_2	1,988	239,2
Cl_2^+	1,8917	415,0
Cs_2	—	43,5
Cu_2	2,2195	197,9
F_2	1,417	138,9
Ge_2	—	272
H_2	0,74116	432,0
H_2^+	1,06	255,5
He_2^-	1,080	322,2
I_2	2,6666	148,7
K_2	3,923	49,4
Li_2	2,672	110,0
N_2	1,0976	941,7
N_2^+	1,116	842,2
Na_2	3,078	72,4
O_2	1,20741	493,5
O_2^+	1,1227	—
O_2^-	1,26	392,9
O_2^{2-}	1,49	—
P_2	1,8937	477,0
Pb_2	—	96,2
Rb_2	—	47,3
S_2	1,889	421,3
Sb_2	2,21	298,3
Se_2	2,1663	324,7
Si_2	2,246	314
Sn_2	—	192
Te_2	2,5574	260,7

12-3. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ИЗ РАЗНЫХ АТОМОВ

Основываясь на методе, примененном к гомоядерным двухатомным молекулам, проведем в рамках теории молекулярных орбиталей исследование электронного строения двухатомных гетероядерных молекул, т.е. молекул, состоящих из неодинаковых атомов.

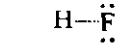
Фтороводород и фторид калия

Если провести математические операции, выражаемые словами «скомбинируем две атомные орбитали так, чтобы получить разрыхляющую и связывающие молекулярные орбитали», то обнаружится, что две такие атомные орбитали должны обладать достаточно близкими энергиями. В молекуле H_2 каждая из двух молекулярных орбиталей содержит 50%-ный вклад от 1*s*-орбитали каждого атома водорода. В противоположность этому если в молекуле AB скомбинировать орбиталь атома A, обладающую очень высокой энергией, и орбиталь атома B с довольно низкой энергией, то математические выкладки покажут, что разрыхляющая молекулярная орбиталь представляет собой почти чистую исходную орбиталь атома A, а связывающая орбиталь – почти чистую исходную орбиталь атома B. Следовательно, пара электронов на такой «связывающей» орбитали в сущности находится вовсе не на настоящей ковалентной связывающей орбитали. На самом деле речь идет о неподеленной паре электронов на атомной орбитали атома B. Взаимодействие атомных орбиталей двух атомов с большим различием в энергиях пренебрежимо мало. На примере молекулы HF мы увидим, что́ это означает, если принять во внимание частично ионный характер связи.

В молекуле HF энергии атомной 1*s*-орбитали водорода и атомной 1*s*-орбитали фтора настолько различны, что в сущности между ними отсутствует взаимодействие. Слишком низкой энергией обладает также и 2*s*-орбиталь атома фтора. Только 2*p*-орбитали фтора достаточно близки по энергии к 1*s*-орбитали водорода, чтобы эффективное взаимодействие между ними привело к образованию настоящих молекулярных орбиталей. Но из трех 2*p*-орбиталей фтора две ($2p_x$ и $2p_y$) имеют неподходящую симметрию для комбинации с 1*s*-орбиталью водорода, как это можно видеть из рис. 12-11. Результирующее перекрывание каждой из этих двух *p*-орбиталей с 1*s*-орбиталью сводится к нулю, если учесть знаки волновых функций. Молекулярные орбитали в HF поэтому образуются комбинациями 1*s*-орбитали атома водорода с $2p_z$-орбиталью атома фтора. Эти комбинации дают две молекулярные орбитали с симметрией σ-типа, одну связывающую (σ) и другую разрыхляющую (σ*).

Энергетические уровни электронов в молекуле HF схематически изображены на рис. 12-12. Молекулярные орбитали π_x и π_y в сущности представляют собой орбитали неподеленных пар электронов на атоме фтора и поэтому могут обозначаться просто как $2p_x$ и $2p_y$. Третья неподеленная пара электронов фтора занимает его 2*s*-орбиталь. В молекуле HF восемь

валентных электронов – семь от атома F и один от атома H. Эти электроны заполняют все молекулярные орбитали HF, за исключением высшей разрыхляющей σ*. Такое отнесение электронов к молекулярным орбиталям означает, что в молекуле HF имеются одна простая ковалентная связь и три неподеленные пары электронов на атоме F. Это согласуется с льюисовой структурой HF вида



Энергии 1s-орбитали атома H (см. левую часть рис. 12-12) и 2p-орбита-

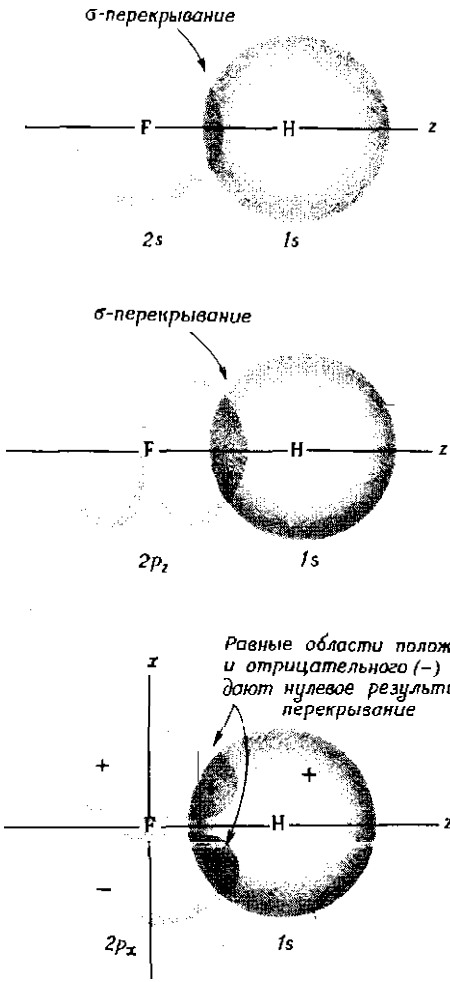


Рис. 12-11. Перекрывание 1s-орбитали атома водорода с валентными орбиталями атома фтора. Результирующее перекрывание $2p_x$- или $2p_y$-орбитали фтора с 1s-орбиталью водорода равно нулю, вследствие чего эти две p-орбитали не могут вовлекаться в образование молекулярных орбиталей молекулы HF.

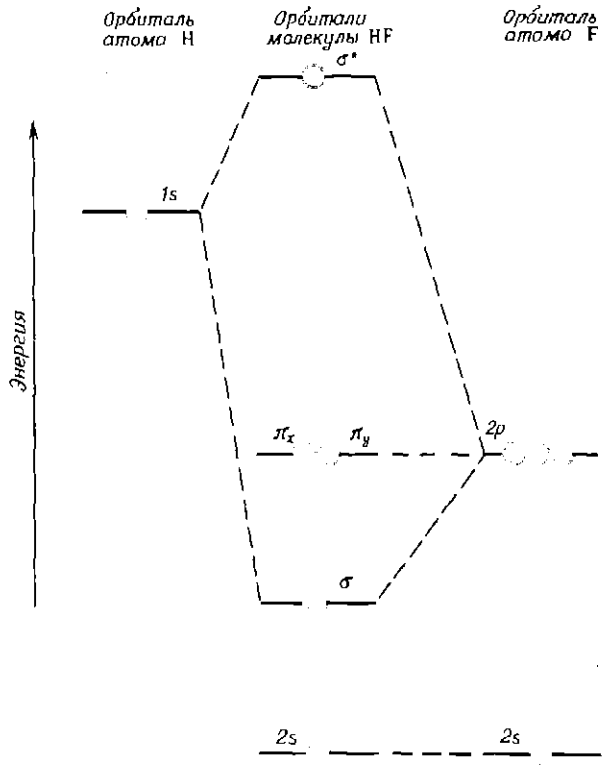


Рис. 12-12. Относительное положение энергетических уровней атомных орбиталей H и F и молекулярных орбиталей HF. Энергия электрона на 1*s*-орбитали атома водорода равна -1310 кДж · моль$^{-1}$ (первая энергия ионизации H $+1310$ кДж · моль$^{-1}$), а энергия электрона на 2*p*-орбитали фтора равна -1682 кДж · моль$^{-1}$ (первая энергия ионизации F $+1682$ кДж · моль$^{-1}$).

лей атома F (см. правую часть того же рисунка) могут быть рассчитаны из данных о первых энергиях ионизации H и F. Если для удаления электрона из атома H приходится затратить энергию 1310 кДж·моль$^{-1}$, то энергия этого электрона до удаления из атома должна составлять -1310 кДж·моль$^{-1}$. Точно так же, поскольку первая энергия ионизации F равна 1682 кДж·моль$^{-1}$, энергия 2*p*-орбиталей атома F должна составлять -1682 кДж·моль$^{-1}$. Таким образом, рассматриваемые энергетические уровни двух атомов отличаются на 372 кДж·моль$^{-1}$. Молекулярная орбиталь σ имеет более близкую энергию к 2*p*-уровню фтора, чем к 1*s*-уровню водорода. Это означает, что по своему составу молекулярная орбиталь σ больше напоминает 2*p*-орбиталь фтора, чем 1*s*-орбиталь водоро-

да. Образующаяся между атомами H и F ковалентная связь не вполне симметрична; она характеризуется неравномерным распределением электронного заряда между атомами и частично ионным характером связи. Электроны на молекулярной орбитали σ имеют бо́льшую вероятность находиться вблизи атома F. Небольшие изменения в равномерном распределении заряда обозначаются греческой буквой «дельта» δ. Частично ионный характер связи в молекуле HF можно указать при помощи условной записи: $H^{\delta+}F^{\delta-}$.

Попытаемся представить себе, что́ произойдет со связью H—F, если энергия 1*s*-орбитали атома водорода постепенно понизится. Различие в энергиях между молекулярной орбиталью σ и двумя атомными орбиталями, из которых она образовалась, постепенно уменьшится и вклады атомных орбиталей в молекулярную орбиталь σ уравняются. Неравномерность в распределении электронного заряда должна снизиться, и в молекуле постепенно возникает полностью симметричная ковалентная связь такого типа, как в F_2 или в H_2. К такой ситуации гораздо ближе связь в молекуле HCl, поскольку первые энергии ионизации атомов H и Cl довольно мало отличаются друг от друга: 1310 и 1255 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. В молекулах HCl, HBr и HI связи значительно ближе к чисто ковалентной, а разделение зарядов между атомами намного меньше, чем в HF.

В рассмотренном выше примере с HCl приведенные численные данные создают впечатление, что электроны должны смещаться от атома Cl к атому H, поскольку первая энергия ионизации у водорода (1310 кДж·моль$^{-1}$) больше, чем у хлора (1255 кДж·моль$^{-1}$). Однако на образование химической связи влияют не только энергии ионизации соединяющихся атомов, но также и сродство к электрону каждого из них. Сродство к электрону у Cl (356 кДж·моль$^{-1}$) настолько выше, чем у H (67 кДж·моль$^{-1}$), что предсказание, основанное только на сопоставлении энергий ионизации, оказывается прямо противоположным истинному положению. Для выяснения распределения зарядов вдоль связи между двумя атомами следует принимать во внимание одновременно энергию ионизации и сродство к электрону — другими словами, электроотрицательность каждого из двух атомов.

Теперь представим себе, что энергетический уровень орбитали атома H, изображенный в левой части рис. 12-12, наоборот, повышается и от своего положения на глубине −1310 кДж·моль$^{-1}$ устремляется к пределу — нулевой энергии. По мере того как это происходит, молекулярная орбиталь σ становится еще больше похожей на исходную 2*p*-орбиталь атома F. В предельном случае 1*s*-орбиталь «атома H» приобретает нулевую энергию (что означает полную диссоциацию электрона), а молекулярная орбиталь σ, на которой находятся два связывающих электрона, превращается в чистую $2p_z$-орбиталь атома F (что соответствует образованию аниона F^-). Подобный случай реализуется в молекуле KF. Первая энергия ионизации K составляет всего 418 кДж·моль$^{-1}$, а энергия 3*s*-орбитали K соответственно −418 кДж·моль$^{-1}$.

Дипольные моменты

Гетероядерная двухатомная молекула, подобная HF, обладает электрическим **дипольным моментом**, который обусловлен пространственным разделением положительных и отрицательных зарядов. Если положительный и отрицательный заряды одинаковой абсолютной величины q находятся на расстоянии r друг от друга, это означает наличие дипольного момента μ (греческая буква «мю»), равного

$$\mu = qr$$

Экспериментальное значение дипольного момента молекулы HF равно 1,82 дебай. [Один дебай (Д) равен 10^{-20} эл.-ст. ед. (электростатических единиц)·м. Поскольку заряд электрона в электростатической системе единиц равен $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., два единичных заряда противоположного знака на расстоянии в 1 Å друг от друга создают дипольный момент $4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.·м $= 4{,}80 \cdot 10^{-20}$ эл.-ст. ед·м = = 4,80 Д.] Если бы в молекуле HF атом H действительно имел заряд + 1, а атом F заряд − 1 и если бы эти заряды находились на расстоянии длины связи H—F 0,92 Å, вычисленный, согласно приведенной выше формуле, дипольный момент HF должен был бы составлять 4,4 Д. Представление об истинном разделении зарядов в HF, или о парциальных зарядах на атомах в этой молекуле, дает отношение экспериментального значения дипольного момента ($\mu_{эксп}$) к рассчитанному значению дипольного момента ($\mu_{рассч}$): 1,82/4,4 = 0,41. Это отношение позволяет считать, что связь H—F

Таблица 12-3

Ионный характер (степень ионности) связи, рассчитанный по дипольному моменту молекулы

Молекула	Длина связи r, Å	Рассчитанный дипольный момент ($\mu_{рассч}$)	Экспериментальный дипольный момент ($\mu_{эксп}$)	Степень ионности [($\mu_{эксп}/\mu_{рассч}$)·100], %
H_2	0,74	3,6	0,00	0
F_2	1,42	6,82	0,00	0
HI	1,60	7,68	0,38	5
BrCl	2,14	10,3	0,57	5
ICl	2,32	11,1	0,65	6
FCl	1,63	7,82	0,88	11
HBr	1,41	6,77	0,79	12
FBr	1,76	8,45	1,29	15
HCl	1,27	6,10	1,07	17
HF	0,92	4,4	1,82	41
KI	3,05	14,6	9,24	63
LiH	1,60	7,68	5,88	77
KF	2,17	10,4	8,60	83

имеет частично ионный характер (степень ионности составляет 41%).

Ионный характер связи, выраженный через **степень ионности** в процентах, указан для нескольких молекул в табл. 12-3. Согласно оценке величины дипольного момента, степень ионности связи в HCl всего 17%, а в KF 83%.

Проведенное выше рассмотрение характера связи в HF показывает, что не существует чисто ионных, как и чисто ковалентных связей. Не существует и принципиального различия между этими двумя типами связи – они лишь являются предельными случаями непрерывного ряда связей с различной полярностью. В рамках теории молекулярных орбиталей гораздо большее значение, чем оценка ионного характера связи, имеет близость энергетических уровней взаимодействующих орбиталей двух атомов. Эта степень близости уровней связана с электроотрицательностью атомов.

Пример 4

Дипольный момент двухатомной молекулы KBr равен 10,41 Д, а молекулы KCl 10,27 Д. В какой из этих молекул связь имеет бо́льшую степень ионности?

Решение

Длина связи в KBr равна 2,82 Å, а в KCl 2.67 Å (см. табл. 12-4). В предположении о чисто ионной связи в этих молекулах им следовало бы приписать следующие дипольные моменты $\mu_{\text{рассч}}$:

$$\mu_{\text{рассч}}(\text{KBr}) = 4{,}80 \cdot 2{,}82 = 13{,}5 \text{ Д}$$
$$\mu_{\text{рассч}}(\text{KCl}) = 4{,}80 \cdot 2{,}67 = 12{,}8 \text{ Д}$$

Пользуясь отношением $(\mu_{\text{эксп}}/\mu_{\text{рассч}}) \cdot 100\%$, находим степень ионности связи в каждой из этих молекул:

$$\text{для KBr } (10{,}41/13{,}5) \cdot 100\% = 77\%$$
$$\text{для KCl } (10{,}27/12{,}8) \cdot 100\% = 80\%$$

Степень ионности связи в KCl больше, чем в KBr, что согласуется с большей электроотрицательностью Cl по сравнению с Br.

Электронное строение двухатомных молекул общего вида AB

Исследование электронного строения гетероядерных двухатомных молекул общего вида AB проводится подобно тому, как это делалось для гомоядерных молекул. В том и другом случае получаются сходные орбитально-энергетические диаграммы, лишь с той разницей, что орбитальные уровни более электроотрицательного атома расположены глубже, чем у менее электроотрицательного атома (рис. 12-13). Следовательно, связывающие молекулярные орбитали содержат преобладающий вклад более электроотрицательного атома, а разрыхляющие орбитали – преобладаю-

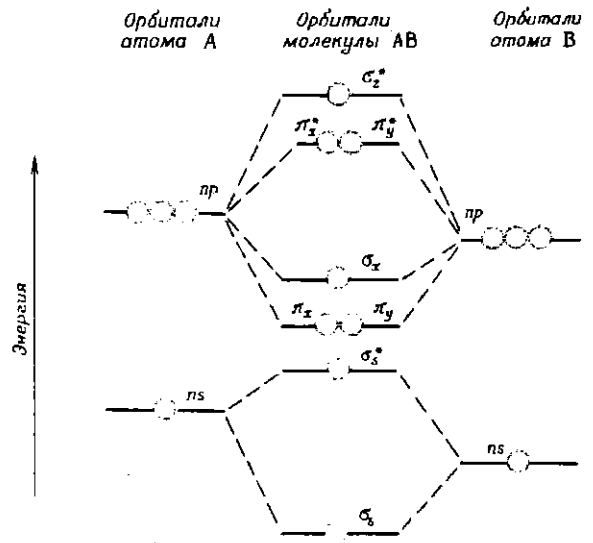


Рис. 12-13. Энергетические уровни молекулы AB общего типа, где B – более электроотрицательный элемент, чем A. Сравните эту диаграмму с изображенной на рис. 12-8 диаграммой энергетических уровней молекулы AA. Чем более электроотрицательным является атом B, тем ниже его атомные энергетические уровни, и связывающие молекулярные орбитали по своему составу все более напоминают чистые атомные орбитали атома B.

ций вклад менее электроотрицательного атома. Сами молекулярные орбитали деформированы, концентрируясь в большей степени то у одного, то у другого атома, как показано на рис. 12-14.

Заполнение орбиталей электронами осуществляется точно так же, как и в случае гомоядерных молекул. Молекула BN изоэлектронна с C_2; различие между ними заключается главным образом в том, что уровни $\pi_{x,y}$ и σ_z становятся очень близкими и для перевода одного электрона на орбиталь σ_z достаточно энергии, выделяемой при распаривании двух электронов с орбитали $\pi_{x,y}$. По указанной причине молекула BN имеет электронную конфигурацию

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^3(\sigma_z)^1$$

Энергия связи в молекуле BN найдена равной 385 кДж·моль$^{-1}$, что подозрительно мало по сравнению с энергией связи в C_2, равной 603 кДж·моль$^{-1}$. Поэтому экспериментальное значение энергии связи в BN нуждается в дальнейшей проверке.

Молекулярные частицы BO, CN и CO^+ образуют изоэлектронный ряд с 9 валентными электронами. Согласно теории молекулярных орбита-

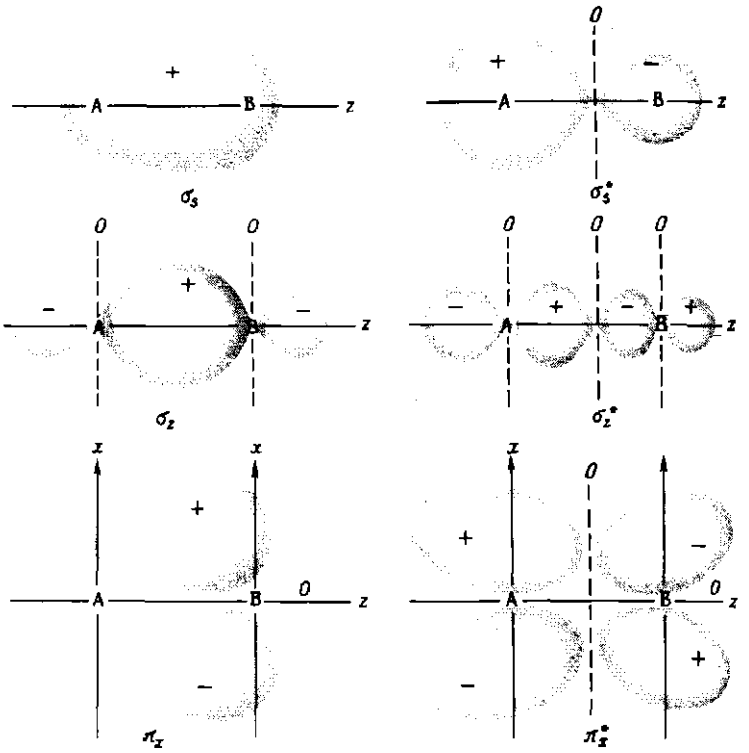


Рис. 12-14. Молекулярные орбитали в молекуле AB, где B – более электроотрицательный атом, чем A. Сравните с рис. 12-7. Обратите внимание на повышенную вероятность обнаружения электрона вблизи более электроотрицательного атома на связывающих орбиталях и противоположную тенденцию для разрыхляющих орбиталей.

лей, для них можно предсказать порядок связи $2\frac{1}{2}$. Молекулярные частицы NO^+, CO и CN^- имеют по 10 валентных электронов и изоэлектронны с молекулой N_2. У монооксида азота NO 11 валентных электронов, он является одним из немногих широко распространенных газов с нечетным числом электронов. Электронная конфигурация молекулы NO такова:

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2(\pi_{x,y}^*)^1$$

Порядок связи в этой молекуле равен $2\frac{1}{2}$, а энергия и длина связи имеют промежуточное значение между соответствующими значениями для N_2 и O_2. В табл. 12-4 приведены характеристики связей других двухатомных молекул вида AB.

Таблица 12-4

Параметры связи в некоторых гетероядерных двухатомных молекулах и молекулярных ионах

Молекула	Длина связи, Å	*Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$
AsN	1,620	481
AsO	1,623	473
BF	1,262	548
BH	1,2325	293
BN	1,281	385
BO	1,2043	800,0
BaO	1,940	545,6
BeF	1,3614	568,6
BeH	1,297	222
BeO	1,3308	443,9
BrCl	2,138	218
BrF	1,7555	230
CF	1,2718	443
CH	1,1202	335
CN	1,1719	787
CN^+	1,1727	–
CN^-	1,14	—
CO	1,1283	1070,3
CO^+	1,1152	805,0
CP	1,5583	510,9
CS	1,5349	726,3
CSe	1,66	577
CaO	1,822	382,1
ClF	1,6281	252,3
CsBr	3,072	382,8
CsCl	2,9062	425,5
CsF	2,345	510
CsH	2,494	176
CsI	3,315	313,8
GeO	1,650	657
HBr	1,4145	361,9
HBr^+	1,459	
HCl	1,2744	427,6

Продолжение табл. 12-4

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи кДж·моль$^{-1}$
HCl^+	1,3153	453,1
HF	0,91680	565,3
HI	1,6090	295,0
HS	1,3503	340,6
IBr	2,485	175,3
ICl	2,32070	207,6
IF	1,908	191,2
KBr	2,8207	382,4
KCl	2,6666	421,8
KF	2,1715	497,5
KH	2,244	180
KI	3,0478	323,0
LiBr	2,1704	423
LiCl	2,018	473,8
LiF	1,5639	568,2
LiH	1,5953	234
LiI	2,3919	339
MgO	1,749	339
NH	1,045	356
NH^-	1,081	—
NO	1,1508	678
NO^+	1,0619	
NP	1,4910	—
NS	1,495	481
NS^+	1,25	
NaBr	2,502	368
NaCl	2,3606	412
NaF	1,9260	476,6
NaH	1,8873	197
NaI	2,7115	289
NaK	—	59,8
NaRb	—	57,7
OH	0,9706	424,7
OH^+	1,0289	422,6
PH	1,4328	—
PN	1,4869	730,5
PO	1,473	519
RbBr	2,9448	380,3
RbCl	2,7868	430,1
RbF	2,2704	500,0

Продолжение табл. 12-4

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$
RbH	2,367	163
RbI	3,1769	325,1
SO	1,4810	517,4
SbO	1,848	310
SiF	1,6008	541,8
SiH	1,5201	310
SiN	1,575	435
SiO	1,5097	764,8
SiS	1,929	619
SnH	1,785	310
SnO	1,838	529,3
SnS	2,209	461,5
SrO	1,9199	415,0

Пример 5

Какова электронная конфигурация молекулы CF? Каков порядок связи в этой молекуле? Есть ли в ней неспаренные электроны?

Решение

Молекула CF содержит 11 валентных электронов (она изоэлектронна с молекулой NO). Следовательно, CF имеет электронную конфигурацию

$$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2(\pi^*_{x,y})^1$$

и порядок связи $2\frac{1}{2}$. Молекула содержит 1 неспаренный электрон.

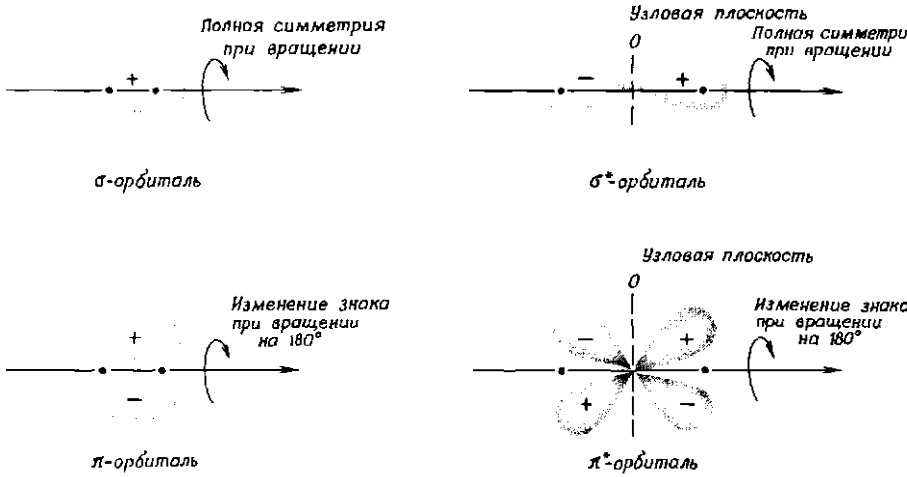
Молекулярная орбиталь – это волновая функция электрона в молекуле. Обычно она представляет собой аддитивную (суммарную) или разностную комбинацию атомных орбиталей атомов, связанных в молекулу. Орбитали взаимодействующих атомов, как правило, перекрываются, особенно в межъядерной области. Такое перекрывание называется **орбитальным перекрыванием**.

Волновая функция **связывающей молекулярной орбитали** в области перекрывания аддитивна. В результате электронная плотность сконцентрирована в межъядерной области, и связывающая орбиталь имеет более низкую энергию, чем атомные орбитали, из которых она возникла. Зависимость энергии электрона на связывающей орбитали от межъядерного

расстояния имеет минимум при равновесном расстоянии. Помещение электрона на связывающую орбиталь увеличивает прочность связи и стабилизирует молекулу.

Волновая функция **разрыхляющей молекулярной орбитали** в области перекрывания представляет собой разностную комбинацию исходных атомных орбиталей, такая орбиталь не концентрирует электронную плотность в межъядерной области. Наоборот, она выталкивает электронную плотность за пределы этой области. Разрыхляющая орбиталь имеет **узловую плоскость**, на которой молекулярная волновая функция (и электронная плотность) всюду равна нулю. Эта плоскость проходит между ядрами перпендикулярно к межъядерной оси. Энергия электрона на разрыхляющей орбитали больше, чем у электрона на каждой из составляющих ее атомных орбиталей; зависимость энергии разрыхляющей орбитали от межъядерного расстояния не имеет минимума, а монотонно возрастает по мере уменьшения межъядерного расстояния. Помещение электрона на разрыхляющую орбиталь уменьшает прочность связи и стабильность молекулы..

Молекулярные волновые функции, полностью симметричные относительно вращения вокруг межъядерной оси, называются **сигма(σ)-орбиталями**. Молекулярные волновые функции, изменяющие знак при вращении на 180° вокруг межъядерной оси, называются **пи(π)-орбиталями**. Как σ-, так и π-орбитали могут быть связывающими (σ или π) либо разрыхляющими (σ* или π*):



Гомоядерными называются двухатомные молекулы из одинаковых атомов, **гетероядерными** – двухатомные молекулы из разных атомов. Молекулярные орбитали гомоядерной двухатомной молекулы с валентными *ns*-

и *пр*-электронами имеют такую последовательность расположения по энергии:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_{x,y} < \sigma_z < \pi_{x,y}^* < \sigma_z^*$$

(за исключением молекул O_2 и F_2, в которых $\sigma_z < \pi_{x,y}$). Орбитали π_x и π_y имеют одинаковую энергию; орбитали с одинаковой энергией называются **вырожденными**. Орбитали π_x и π_y соответствуют **вырожденному энергетическому уровню**, который обозначается $\pi_{x,y}$; $\pi^*_{x,y}$ также вырожденный энергетический уровень, которому соответствуют орбитали π_x^* и π_y^*.

Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул определяется путем мысленного процесса заполнения валентными электронами молекулярных орбиталей, начиная от σ_s и кончая σ_z^*, в порядке возрастания энергии. Таким образом, можно установить, например, что молекула Li_2 имеет электронную конфигурацию $KK(\sigma_s)^2$ (одна σ-связь), а молекула N_2 имеет конфигурацию $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2$ с тремя эффективными связями (одна σ-связь и две π-связи). Эффективное число связывающих электронов, деленное на 2, дает условный порядок связи. Например, у молекулы Li_2 порядок связи 1, а N_2 имеет порядок связи 3. По мере возрастания порядка связи в заданной гомоядерной двухатомной системе длина связи уменьшается, а энергия связи увеличивается.

Молекулы с неспаренными электронами (например, B_2 или O_2) обладают **парамагнитными** свойствами. Молекулы, в которых все электроны спарены (например, Li_2 или N_2), являются **диамагнитными**.

В гетероядерной двухатомной молекуле AB, где B – более электроотрицательный атом, чем A, связывающая молекулярная орбиталь содержит больший вклад атомной орбитали атома B, а разрыхляющая молекулярная орбиталь больше напоминает атомную орбиталь атома A. Если разность электроотрицательностей атомов A и B очень велика, как, например, в KF, валентные электроны локализуются на более электроотрицательном атоме (в данном случае F) и представление о ковалентной связывающей орбитали теряет свой смысл. В такой ситуации правильнее говорить об ионной структуре K^+F^-. Большинство гетероядерных двухатомных молекул имеют промежуточный характер связи между ионными парами и ковалентно связанными атомами; другими словами, они имеют частично ионный характер связи и могут описываться структурами $A^{\delta+}B^{\delta-}$.

Двухатомная молекула с неравномерным распределением заряда обладает электрическим **дипольным моментом** μ, равным

$$\mu = qr$$

Если заряд q измеряется в величинах 4,80 дебай $\cdot$ A^{-1}, а r (расстояние между положительным и отрицательным зарядами) берется в ангстремах, то дипольный момент μ измеряется в дебаях [1 дебай (Д) = 10^{-20} эл.-ст. ед. $\cdot$ м]. Таким образом, дипольный момент молекулы, в которой единичные положительный и отрицательный заряды находятся на расстоянии 1 Å друг от друга, составляет 4,80 Д.

Ионный характер (степень ионности) связи в двухатомной молекуле (в процентах) может быть оценен по отношению экспериментально наблюдаемого дипольного момента ($\mu_{эксп}$) к рассчитанному дипольному моменту ($\mu_{расч}$), соответствующему идеально ионной структуре:

$$\text{Ионный характер связи} = (\mu_{эксп}/\mu_{расч}) \cdot 100\%$$

Например, молекула HF имеет $\mu_{эксп} = 1{,}82$ Д и $\mu_{расч} = 4{,}4$ Д (4,80 Д $\cdot$ Å^{-1} $\cdot$ 0,92 Å = 4,4 Д); следовательно, степень ионности HF $(1{,}82/4{,}4) \cdot 100\% = 41\%$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Почему изображенный на рис. 12-2 график потенциальной энергии имеет минимум?
2. На рис. 12-3, *а* показаны профильные сечения облаков электронной плотности для двух атомов водорода, $[1s_a]^2$ и $[1s_b]^2$, а также профильное сечение облака электронной плотности для связывающей молекулярной орбитали, $[1s_a + 1s_b]^2$. Как выглядят профильные сечения двух атомных волновых функций, $1s_a$ и $1s_b$? Изобразите профильные сечения разрыхляющей молекулярной волновой функции, $1s_a - 1s_b$, а также соответствующего ей облака электронной плотности, $[1s_a - 1s_b]^2$.
3. Что означают символы σ и π, применяемые для обозначения типа симметрии молекулярных орбиталей?
4. Почему, согласно теории молекулярных орбиталей, невозможно существование молекулы He_2, но при определенных условиях возможно существование молекулярного иона He_2^+?
5. Что эквивалентно представлению Льюиса о ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей?
6. Почему было бы неверно общее утверждение, что связывающие орбитали имеют низкие энергии, а разрыхляющие орбитали – высокие энергии? Каким свойством обязательно должна обладать связывающая молекулярная орбиталь?
7. В какой последовательности возрастает энергия у молекулярных орбиталей двухатомных молекул, образованных атомными 2*s*- и 2*p*-орбиталями? Какие экспериментальные данные позволяют проверить эту последовательность?
8. Какие двухатомные молекулы называются гомоядерными и какие гетероядерными?
9. Что означают указанные на рис. 12-7 знаки плюс и минус, помещенные в разных пучностях молекулярных орбиталей? Что означают маленькие силуэты орбиталей, изображенные справа сверху над каждой молекулярной орбиталью на этом рисунке?
10. Почему энергия связи в молекуле Li_2 меньше, чем в H_2?
11. Каждый атом бора имеет три валентных электрона. Почему в молекуле B_2 не образуется тройная связь, как в молекуле N_2?
12. Какова электронная конфигурация молекулы C_2 в основном состоянии?

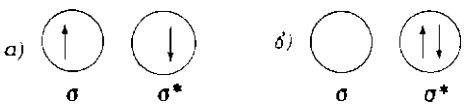
13. Почему молекула O_2 обладает парамагнитными свойствами в отличие от молекулы N_2? Дайте ответ, основываясь на рассмотрении электронных конфигураций основного состояния этих молекул.
14. Опишите электронное строение молекулы O_2 на основе теории молекулярных орбиталей. Позволяет ли теория молекулярных орбиталей предсказать парамагнитные свойства молекулы O_2 и согласуется ли это предсказание с возможными предсказаниями, основанными на рассмотрении льюисовых (валентных) структур O_2? Для какой молекулы следует ожидать большей энергии связи, O_2 или NO?
15. Теория молекулярных орбиталей предсказывает для молекулы B_2 электронную конфигурацию $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y})^2$. Что означает символ KK? Дайте аналогичную запись электронной конфигурации молекулы F_2.
16. Каковы предсказываемые теорией молекулярных орбиталей электронные конфигурации молекул Li_2 и Be_2? Какая из этих молекул не может существовать и по какой причине?
17. Каков характер молекулярных орбиталей, образуемых двумя атомными орбиталями пары атомов, сильно отличающимися по энергии? Если образуется комбинация двух атомных орбиталей с большим различием в энергии и на нижнюю из полученных молекулярных орбиталей помещают пару электронов, то какими свойствами обладают эти электроны? Являются ли эти электроны связывающими?
18. Почему невозможно образование комбинации из двух изображенных на рис. 12-11 атомных орбиталей, $2p_x$ и $1s$, с образованием двух молекулярных орбиталей?
19. Какая атомная орбиталь вносит преобладающий вклад в изображенную на рис. 12-12 молекулярную σ-орбиталь – $1s$-орбиталь водорода или $2p$-орбиталь фтора? Какая из этих атомных орбиталей вносит преобладающий вклад в молекулярную σ*-орбиталь?
20. Какие экспериментальные данные позволяют оценить относительное энергетическое положение $1s$-орбитали атома водорода и $2p$-орбитали атома фтора, уровни которых изображены на рис. 12-12?
21. Как отразилось бы на характере связи в молекуле HF выравнивание энергий $1s$-орбитали водорода и $2p$-орбитали фтора, если бы оно могло каким-то образом произойти?
22. Что представляет собой чисто ионная связь с точки зрения теории молекулярных орбиталей? Как объяснить это при помощи рис. 12-12?
23. Каким образом дипольный момент двухатомной молекулы позволяет оценить ионный характер связи? Какова степень ионности связи в молекуле HF?
24. Почему изображения орбиталей для гетероядерной двухатомной молекулы на рис. 12-14 отличаются от соответствующих изображений для гомоядерных двухатомных молекул на рис. 12-7?
25. Какие из следующих молекул парамагнитны: CO, Cl_2, NO, N_2?

ЗАДАЧИ

Электронные конфигурации двухатомных молекул и свойства их связей

1. Запишите молекулярно-орбитальную конфигурацию двухатомного иона Li_2^-.
2. Чему равен порядок связи в ионе Li_2^+? Обладает ли этот ион парамагнитными свойствами?
3. Опишите электронное строение двухатомной молекулы NO на основе теории молекулярных орбиталей. Следует ли из энергетической диаграммы молекулярных орбиталей этой молекулы наличие у нее парамагнитных свойств? Согласуется ли ваш ответ на этот вопрос с возможными предсказаниями, основанными на рассмотрении льюисовой (валентной) структуры молекулы NO? Как соотносится энергия связи в молекуле NO с энергией связи в ионе NO^+ (больше, меньше, равна)?
4. Опишите на основе теории молекулярных орбиталей электронное строение пероксидного иона O_2^{2-}, а также супероксидного иона O_2^-. Диамагнитны или парамагнитны эти ионы? Как соотносится прочность связи кислород—кислород в каждом из этих ионов с прочностью связи в молекуле O_2?
5. Какова молекулярно-орбитальная электронная конфигурация молекулы P_2? Сколько в этой молекуле неспаренных электронов? Чему равен порядок связи в ней? Как соотносится ее энергия связи с энергией связи молекулы S_2? Объясните ответ. Какая из этих молекул, P_2 или S_2, имеет большую длину связи?
6. Запишите молекулярно-орбитальную электронную конфигурацию для основных состояний NF, NF^+ и NF^-. Какая из этих двухатомных частиц обладает парамагнитными свойствами? Сколько в каждой из них неспаренных электронов? Предскажите порядки связей в этих двухатомных частицах и на этом основании относительные длины связей в них.
7. Какая из двухатомных частиц должна иметь большую энергию связи, NF или NF^+?
8. Чему равен порядок связи в двухатомном ионе Cl_2^+? Больше или меньше его энергия связи, чем у молекулы Cl_2? Объясните ответ. Парамагнитен ли ион Cl_2^+?
9. Какова молекулярно-орбитальная электронная конфигурация двухатомного иона Br_2^-? Парамагнитен ли ион Br_2^-?
10. Запишите электронную конфигурацию молекулы SO. Сколько в ней неспаренных электронов? Чему равен порядок связи в ней?
11. Сколько неспаренных электронов в молекуле PO? Как соотносится энергия связи в PO с энергией связи в молекуле SO (больше, меньше, равна)? Объясните ответ. Как соотносятся длины связей в молекулах PO и SO?

12. Почему энергия связи в молекуле B_2 больше, чем в F_2? Можно ли объяснить, что длина связи в молекуле F_2 *меньше*, чем в молекуле B_2?
13. Молекула H_2 имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $(\sigma)^2$. Помимо основного эта молекула имеет еще следующие возбужденные состояния:



Предскажите, какое из этих возбужденных состояний расположено выше другого на энергетической диаграмме. Объясните ответ. Является ли низшее возбужденное состояние молекулы H_2 парамагнитным или диамагнитным?

14. Нейтральная двухатомная молекула OH наблюдается в космическом пространстве. Опишите ее электронное строение в рамках теории молекулярных орбиталей, принимая во внимание только 2*p*-орбитали кислорода и 1*s*-орбиталь водорода. На молекулярной орбитали какого типа находится неспаренный электрон в молекуле OH? Распределена ли эта орбиталь по атомам кислорода и водорода или же она локализована только на одном из этих атомов? Если локализована, то на каком атоме?
15. На молекулярной орбитали какого типа находится неспаренный электрон в ионе HF^+? Локализована ли эта орбиталь на атоме F либо H? Какова молекулярно-орбитальная электронная конфигурация иона HF^-? Чему равен порядок связи в ионе HF^-? В ионе HF^{2-}? Где больше энергия связи, в HF^- или HF^{2-}? Является ли парамагнитным двухатомный ион HF^-?

Дипольные моменты и ионный характер связи

16. У какой из следующих молекул можно ожидать наличия дипольного момента: H_2, O_2, HF, HI, I_2? Полагая, что молекулы с дипольным моментом обладают чисто ионным типом связи, вычислите дипольные моменты указанных молекул. (Необходимые данные возьмите в табл. 12-2 и 12-4.)
17. Экспериментальные измерения дают для дипольного момента монооксида углерода CO значение 0,112 Д. Какова степень ионности связи C—O (в процентном выражении)?
18. У какого из веществ сильнее выражен ионный характер связи, KI или BaO? Чему равна степень ионности каждой из этих молекул в процентном выражении? (Данные о дипольных моментах указанных молекул следует найти в справочниках.)
19. Сопоставьте степени ионности связей в молекулах HCl, CsCl и TlCl (в процентном выражении). Наблюдается ли периодическая зависимость

для полученных вами результатов? (Длина связи Tl—Cl 3,2 Å. Экспериментальное значение дипольного момента для молекулы TlCl в газовой фазе равно 4,44 Д, а для молекулы CsCl 10,42 Д.)

20. Предскажите последовательность увеличения степени ионности связи в молекулах ClF, BrF, IF. У какой из молекул, BrF или IF, больше дипольный момент?
21. У какой молекулы, LiH или CsH, больше степень ионности связи? Какая из них должна иметь больший дипольный момент?

Литература

1. *Коулсон Ч.*, Валентность. Пер. с англ.—М.: Мир, 1965.
2. *Gray H. B.*, Chemical Bonds, W. A. Bendjamin, Menlo Park, Calif., 1973.
3. *Грей Г. Б.*, Электроны и химическая связь. Пер. с англ.—М.: Мир, 1967.
4. *Johnson R. C., Rettew R. R.*, "Shapes of Atoms", J. Chem. Educ., **42**, 145 (1965).
5. *Ogryslo E. A., Porter G. B.*,"Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals", J. Chem. Educ., **40**, 256 (1963).
6. *Пиментел Г., Спратли Р.*, Как квантовая механика объясняет химическую связь. Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.
7. *Ryschkewitsch G. E.*, Chemical Bonding and the Geometry of Molecules, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
8. *Wahl A. C.*, "Chemistry by Computer", Scientific American, April 1970.

ГЛАВА

13

Многоатомные молекулы

За последние 176 лет нижняя часть реки Миссисипи сократилась на 242 мили. Это составляет в среднем какой-то пустяк – 1/3 мили в год. Так что любой нормальный человек, если он только не слепой или идиот, может понять, что в эпоху раннего эолита, миллион лет назад, нижняя часть Миссисипи должна была иметь длину более 1300000 миль и вдаваться в Мексиканский залив как удочка. По тем же соображениям каждый может видеть, что через 742 года нижняя часть Миссисипи будет иметь длину всего $1^{1}/_{4}$ мили, а улицы Каира и Нового Орлеана сольются, и этими городами будет управлять общий мэр и общий совет старейшин. Воистину, в науке есть что-то завораживающее. Она позволяет делать ошеломляющие выводы из простого рассмотрения известных фактов.*

Марк Твен [The Atlantic Monthly, **36**, 193 (1875)]

Важнейшие понятия

13-1. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридные орбитали.
13-2. Мостиковые водородные связи. Трехцентровые связи.
13-3. Локализованные связи и неподеленные электронные пары.

* Имеется в виду город Мемфис в США.- *Прим. перев.*

13-4. Простые и кратные связи в соединениях углерода. Насыщенные и ненасыщенные углеводороды.
13-5. Бензол и делокализованные орбитали. Резонансные структуры и резонансная энергия стабилизации.
13-6. Полярные и неполярные многоатомные молекулы. Диполи связей. Симметричные ненолярные молекулы.
13-7. Молекулярная спектроскопия. Электронные переходы, колебательные переходы и вращательные переходы. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектр поглощения. Закон Беера и молярный коэффициент экстинкции. Сопряженные полиены.

Метод молекулярных орбиталей, с которым мы познакомились на примере двухатомных молекул, может быть использован также для объяснения свойств многоатомных систем. Общий способ построения молекулярных волновых функций для многоатомиых молекул заключается в составлеиии линейных комбинаций из атомных орбиталей. Электроны на таких молекулярных орбиталях не локализованы между двумя атомами многоатомной молекулы, скорее они **делокализованы** между несколькими атомами. Эта модель принципиально отличается от представлеиий Льюиса, согласно которым пара электронов, обобществленых двумя атомами, эквивалентна одной химической связи.

Существует, однако, иной подход к описанию сложных молекул, основанный на использовании **локализованных** двухатомных молекулярных орбиталей. В данной главе мы уделим внимание главным образом рассмотрению теории локализованных связей, так как она дает простую основу для обсуждения многих свойств молекул в невозбужденном состоянии, особенно геометрического строения молекул. Теория делокализованных молекулярных орбиталей очень удобна для обсуждения π-связывания в молекулах, подобных бензолу, которые при использовании льюисовых представлений требуют для своего описания две или большее число резонансных структур. Поэтому π-связывание в бензоле будет рассмотрено нами как пример применения теории делокализованных молекулярных орбиталей.

13-1. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ДЛЯ BeH_2, BH_3 и CH_4

Гидрид бериллия, BeH_2, имеет линейную структуру. Для построения его локализованных связывающих молекулярных орбиталей сначала образуем две эквивалентные валентные орбитали атома Be, направленные

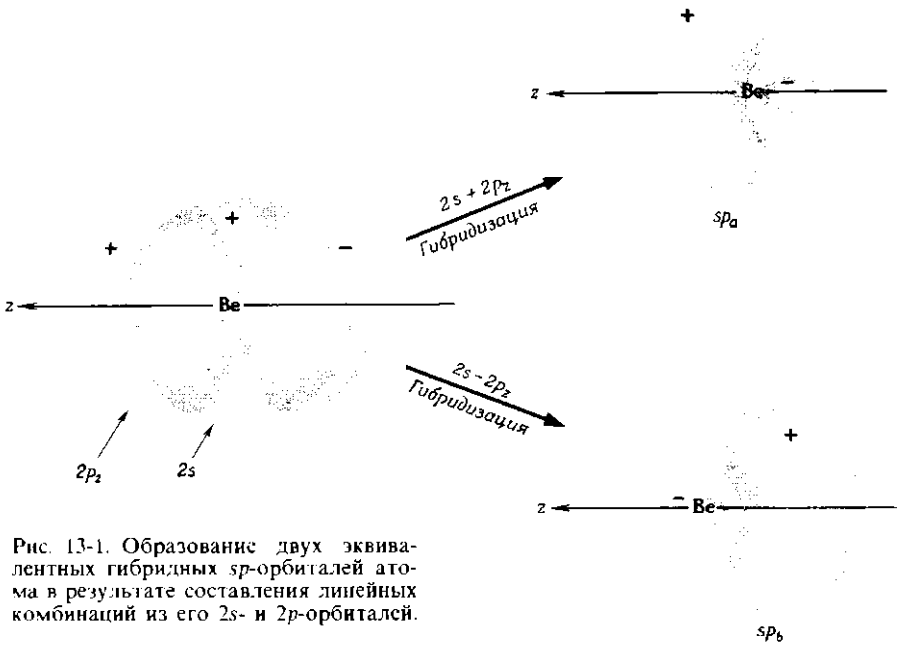


Рис. 13-1. Образование двух эквивалентных гибридных *sp*-орбиталей атома в результате составления линейных комбинаций из его 2*s*- и 2*p*-орбиталей.

к двум атомам водорода, H_a и H_b соответственно. Это осуществляется путем **гибридизации**, или смешения (составления линейной комбинации), 2*s*- и 2*p*-орбиталей Be, в результате чего получаются две эквивалентные «*sp*-гибридные» орбитали, схематически изображенные на рис. 13-1. Одна из этих гибридных орбиталей, sp_a, направлена к атому H_a и сильно перекрывается с $1s_a$-орбиталью. Другая гибридная орбиталь, sp_b, направлена к атому H_b и сильно перекрывается с $1s_b$-орбиталью. При такой схеме рассуждений две связывающие молекулярные орбитали BeH_2 получают путем построения двух эквивалентных линейных комбинаций, каждая из которых локализована между двумя атомами:

$$sp_a + 1s_a$$
$$sp_b + 1s_b$$

Эти локализованные молекулярные орбитали показаны на рис. 13-2. На них располагаются четыре валентных электрона, образующих две локализованные связывающие электронные пары, в согласии с льюисовой структурой связи для BeH_2. Каждая из *линейных sp*-гибридных орбиталей имеет наполовину *p*-характер и наполовину *s*-характер, а две *sp*-орбитали позволяют центральному атому Be в BeH_2 присоединять к себе два атома водорода.

Теперь рассмотрим молекулу BH_3 (которая наблюдается при масс-спектрометрических экспериментах и представляет собой фрагмент молекулы

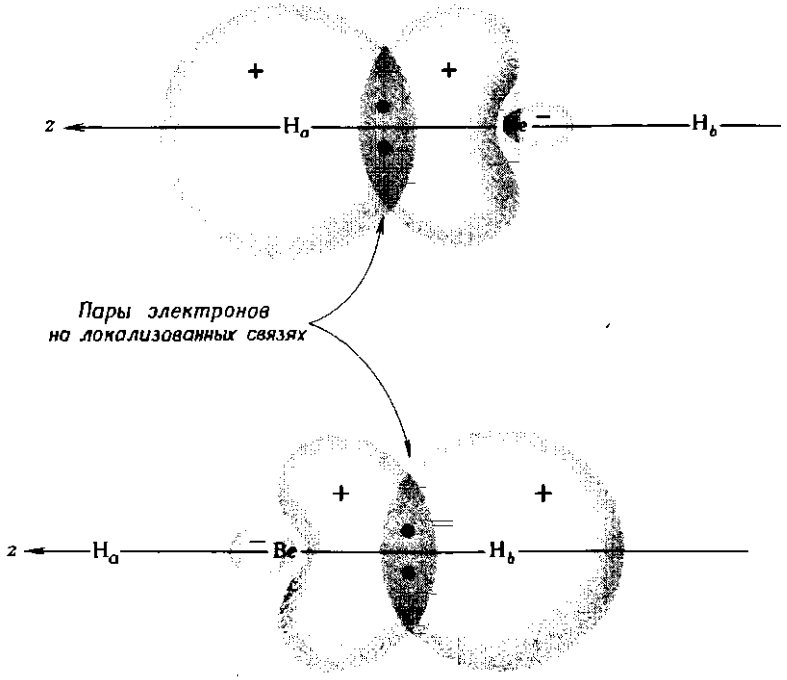


Рис. 13-2. Связывающие пары электронов на локализованных связях молекулы BeH_2, образованных с участием эквивалентных гибридных *sp*-орбиталей атома Be. Каждая *sp*-орбиталь Be образует локализованную связывающую молекулярную орбиталь с 1*s*-орбиталью атома водорода.

B_2H_6; см. разд. 13-2). В этой молекуле к центральному атому бора присоединены три атома водорода. Согласно теории локализованных молекулярных орбиталей, связь в этой молекуле осуществляется в результате гибридизации 2*s*-орбитали и двух 2*p*-орбиталей атома бора с образованием трех эквивалентных sp^2-гибридных орбиталей (рис. 13-3). Каждая гибридная орбиталь имеет на одну треть *s*-характер и на две трети *p*-характер. Поскольку любые две *p*-орбитали лежат в одной плоскости, а *s*-орбиталь не имеет пространственной направленности, три sp^2-гибридные орбитали лежат в одной плоскости. Эти три sp^2-гибридные орбитали, перекрываясь с тремя водородными 1*s*-орбиталями, образуют три эквивалентные локализованные связывающие орбитали. Каждая из таких связывающих $(sp^2 + 1s)$-орбиталей занята в молекуле BH_3 парой электронов, как это схематически показано на рис. 13-4. На основании представления о гибридных орбиталях можно предсказать, что молекула BH_3 должна иметь плоскую тригональную структуру. Угол между межъядерными осями H—B—H, называемый *валентным углом* H—B—H, должен составлять 120°.

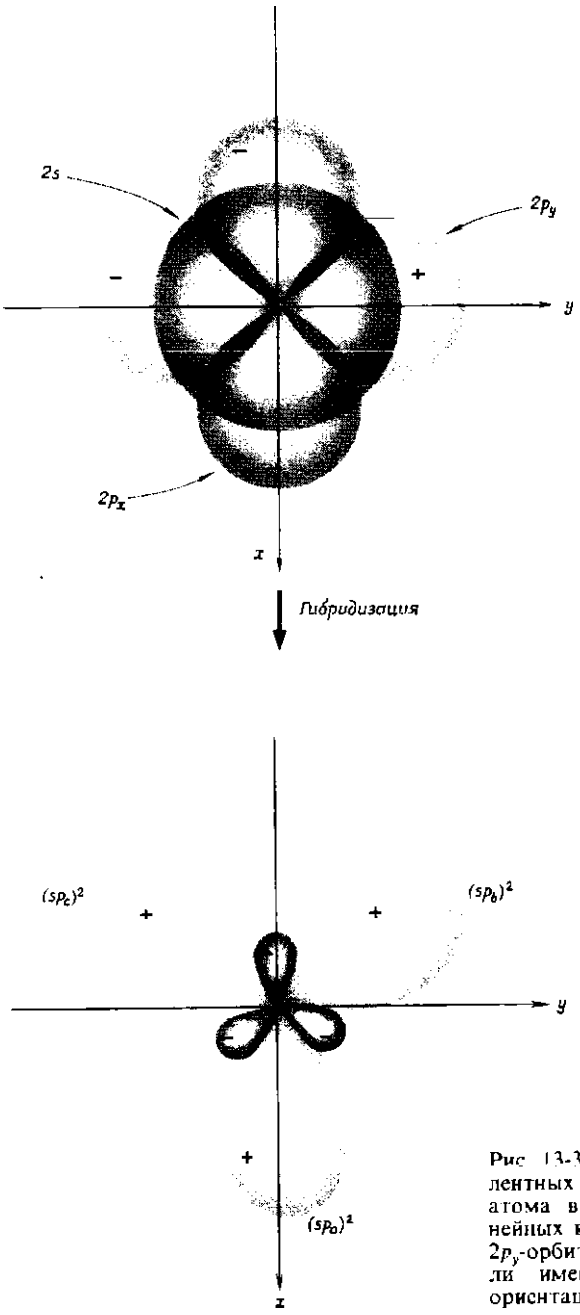


Рис. 13-3. Образование трех эквивалентных гибридных sp^2-орбиталей атома в результате составления линейных комбинаций из его $2s$-, $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей. Гибридные sp^2-орбитали имеют плоскую тригональную ориентацию в пространстве.

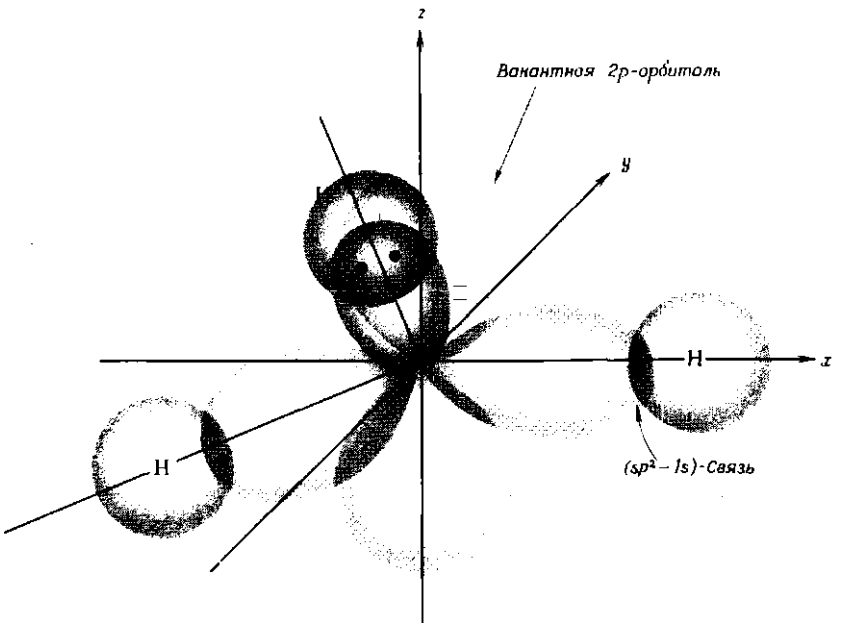


Рис. 13-4. Электронные пары, обобществляемые на локализованных связях в BH_3.

Метан, CH_4, имеет четыре эквивалентных атома водорода, присоединенных к центральному атому углерода. Для соединения с четырьмя атомами водорода углероду приходится использовать все свои валентные орбитали. Путем гибридизации одной 2*s*- и трех 2*p*-орбиталей можно получить четыре эквивалентные sp^3-гибридные орбитали (рис. 13-5). Каждая sp^3-гибридная орбиталь имеет на одну четверть *s*-характер и на три четверти *p*-характер. Все четыре sp^3-орбитали направлены к вершинам правильного тетраэдра, поэтому sp^3-орбитали иногда называют **тетраэдрическими гибридами.** В результате перекрывания каждой sp^3-гибридной орбитали с 1*s*-орбиталью атома водорода образуются четыре локализованные связывающие орбитали. Наилучшее перекрывание между sp^3- и 1*s*-орбиталями получается при помещении четырех атомов водорода в вершины правильного тетраэдра, как это показано на рис. 13-6 (где изображен куб, чередующиеся вершины которого образуют вершины упоминаемого тетраэдра). В молекуле метана восемь валентных электронов (четыре от атома углерода и по одному от каждого из четырех атомов водорода), которые должны

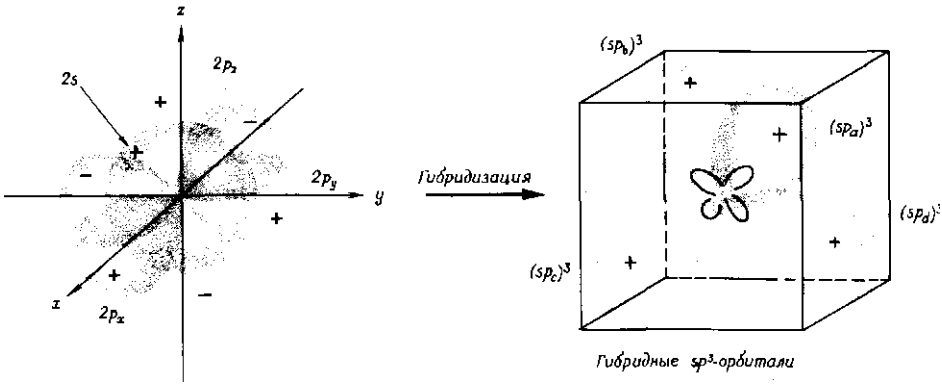


Рис. 13-5. Образование четырех эквивалентных тетраэдрических гибридных sp^3-орбиталей.

быть размещены на четырех локализованных связывающих орбиталях. Эти восемь электронов образуют четыре эквивалентные локализованные связывающие электронные пары, схематически показанные на рис. 13-6.

Структуру молекулы CH_4 определяли различными экспериментальными методами. Все полученные данные приводят к выводу о тетраэдрическом строении молекулы CH_4 (рис. 13-7), в полном согласии с предсказаниями теории локализованных молекулярных орбиталей. Валентный угол H—C—H равен 109,5°, а длина связи C—H составляет 1,093 Å. В табл. 13-1 приведена общая сводка предсказаний теории локализованных орбиталей относительно структуры молекул BeH_2, BH_3 и CH_4.

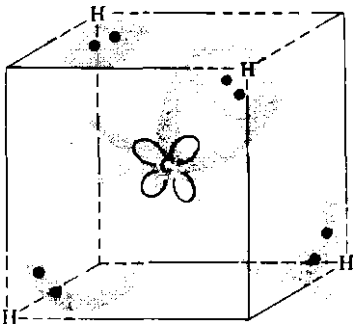


Рис. 13-6. Электронные пары, обобществляемые на локализованных связях в CH_4.

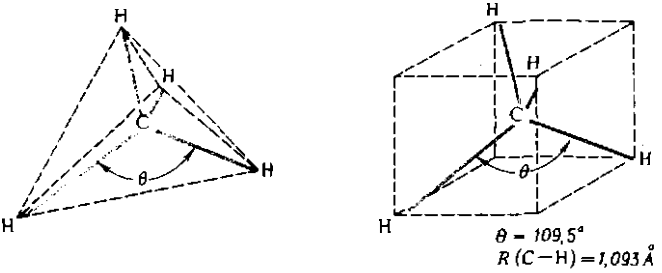


Рис. 13-7. Тетраэдрическая молекулярная структура CH_4.

Таблица 13-1

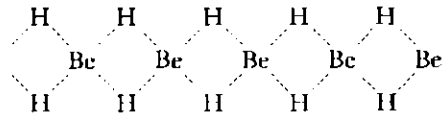
Предсказание молекулярной геометрии на основе теории локализованных молекулярных орбиталей

Молекула	Число групп, присоединенных к центральному атому	Гибридные орбитали, используемые центральным атомом для образования связей	Молекулярная геометрия
BeH_2	2	sp	Линейная (угол H–Be–H равен 180°)
BH_3	3	sp^2	Плоская тригональная (угол H–B–H равен 120°)
CH_4	4	sp^3	Тетраэдрическая (угол H–C–H равен 109,5°)

МОСТИКОВЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Из трех молекул, обсуждавшихся в предыдущем разделе, только CH_4 имеет электронную конфигурацию замкнутой валентной оболочки. При обычных температурах и давлениях BeH_2, а также BH_3 используют свои вакантные валентные орбитали для образования более крупных молекулярных агрегатов. Гидрид бериллия при нормальных условиях представляет собой твердое вещество, в котором атомы водорода обобществляют

электроны с соседними атомами бериллия, образуя **мостиковые связи**, которые схематически могут быть изображены таким образом:



Можно считать, что в твердом гидриде бериллия каждый атом Be окружен восьмеркой электронов и поэтому приобретает замкнутую валентную оболочку.

При обычных температурах и давлениях соединение с эмпирической формулой BH_3 имеет молекулярную формулу B_2H_6 и называется *диборан*. Экспериментальные исследования структуры B_2H_6 обнаруживают в этой молекуле два типа связей между атомами бора и водорода, что условно показано на рис. 13-8. В молекуле диборана два фрагмента BH_2 связаны вместе посредством двух мостиков B– H—B, или, как говорят, *трехцентровых* связей. При этом обычная (или концевая) связь B—H имеет меньшую длину, чем расстояние B...H в мостиковых связях.

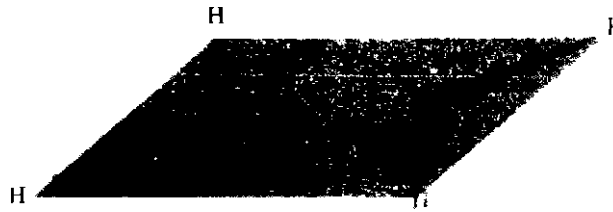


Рис. 13-8. Мостиковые связи в диборане B_2H_6. Дуга, идущая от атома B через H к другому атому B, означает трехцентровую двухэлектронную связь. Расстояние B—H в мостиковых связях равно 1,334 ± 0,027 Å, а в концевых связях – 1,187 ± 0,030 Å.

Один из способов описания электронного строения молекулы B_2H_6, основанный на представлении о локализованных молекулярных орбитах, показан на рис. 13-9. Каждый атом бора использует две sp^3-гибридные орбитали для образования связей с двумя концевыми атомами водорода. Каждая из остающихся sp^3-орбиталей используется для образования трехцентровой связывающей орбитали с 1*s*-орбиталью атома водорода и sp^3-орбиталью другого атома бора. Согласно такой модели, мостиковые атомы водорода должны быть расположены выше и ниже плоскости, в которой лежат оба фрагмента BH_2, что подтверждается экспериментально.

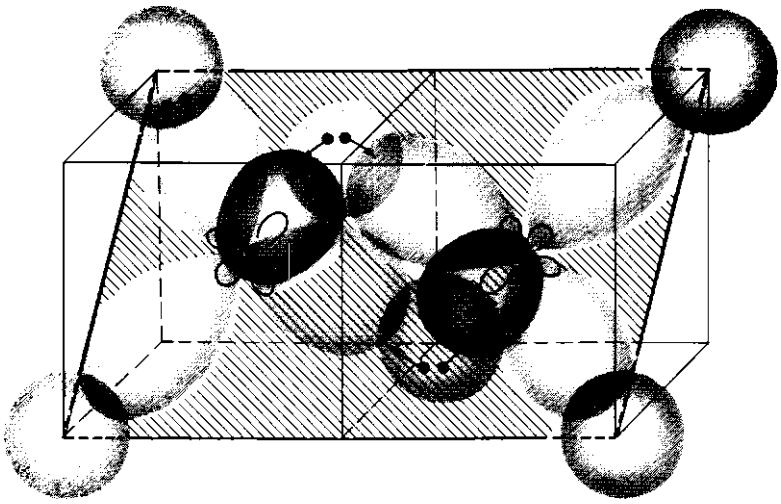
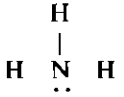


Рис. 13-9. Локализованные орбитали, объясняющие трехцентровые двухэлектронные связи в диборане; 1*s*-орбитали мостиковых атомов водорода перекрываются с гибридными sp^3-орбиталями атомов бора.

13-3. ТЕОРИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛ С НЕПОДЕЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПАРАМИ

Молекула аммиака, подобно молекуле CH_4, имеет четыре пары валентных электронов, связанные с центральным атомом:



Однако в NH_3 не все эти электронные пары эквивалентны. Льюисова структура NH_3 показывает, что в этой молекуле имеются три простые связи N—H и одна неподеленная электронная пара. Известно, что все три атома водорода в NH_3 эквивалентны. Простое объяснение химической связи в NH_3 сводится к тому, что в этой молекуле имеются три локализованные связывающие электронные пары, находящиеся на орбиталях, образованных из 2*p*-орбиталей азота и 1*s*-орбиталей водорода (рис. 13-10). Согласно такой модели, неподеленная пара электронов находится на 2*s*-орбитали атома азота.

Другая простая модель химической связи в NH_3 основана на требовании сведения к минимуму всех отталкиваний между четырьмя валентными электронными парами, в результате чего они принимают тетраэдрическое

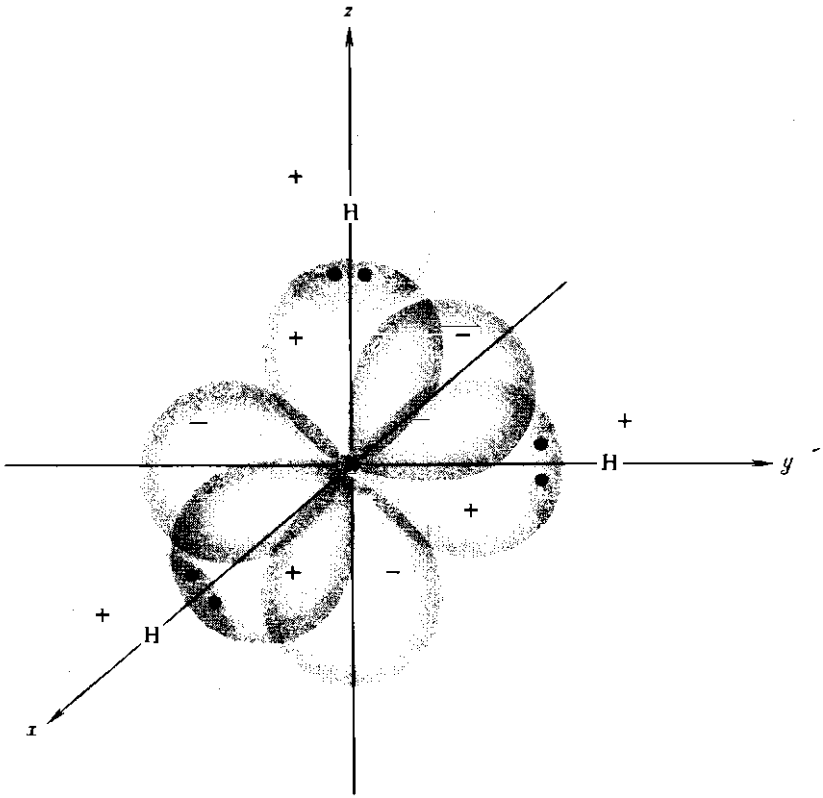


Рис. 13-10. Простая модель образования связей в NH_3, в которой используются только 2*p*-орбитали азота.

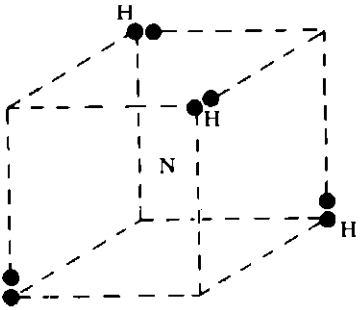


Рис. 13-11. Тетраэдрическое расположение четырех электронных пар в NH_3, обеспечивающее минимальное электрон-электронное отталкивание. Такое расположение предсказывается методом ОВЭП (см. гл. 11).

расположение в пространстве (рис. 13-11). Такая модель связи имеет много общего с методом ОВЭП, который был рассмотрен в гл. 11. Для того чтобы электроны достигли тетраэдрического расположения в пространстве, атом азота должен участвовать в образовании связей четырьмя эквивалентными гибридными sp^3-орбиталями. Согласно этой модели, 2*s*-орбиталь азота также оказывается вовлеченной в образование связей N—H. Каждая из трех связывающих орбиталей N—H конструируется из одной гибридной sp^3-орбитали азота и одной 1*s*-орбитали водорода. Неподеленная электронная пара помещается на остающейся гибридной sp^3-орбитали. Описанная модель электронного строения NH_3 схематически изображена на рис. 13-12.

Две вышеизложенные модели электронного строения NH_3 предсказывают различные величины валентного угла H—N—H, но одинаковую форму молекулы. (Под формой молекулы мы понимаем положения атомов, которые могут быть установлены экспериментально, но не положение неопределенной пары электронов, о котором можно только строить предположения.) Обе модели связи в NH_3 позволяют утверждать, что эта молекула имеет тригонально-пирамидальную форму. Однако модель образования связей из 2*p*-орбиталей азота и 1*s*-орбиталей водорода предсказывает, что валентный угол H—N—H имеет величину 90° (угол между *p*-орбиталями), тогда как, согласно модели образования связей из гибридных sp^3-орбиталей азота и 1*s*-орбиталей водорода, валентный угол H—N—H имеет «тетраэдрическое» значение 109,5° (угол между гибридными sp^3-орбиталями).

Структура молекулы NH_3, установленная экспериментально, изображена на рис. 13-13. Аммиак имеет тригонально-пирамидальное строе-

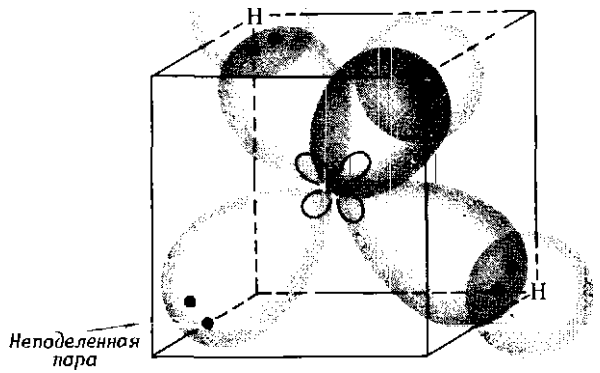


Рис. 13-12. Электронное строение NH_3 в рамках модели локализованных орбиталей, образованных с участием гибридных sp^3-орбиталей азота.

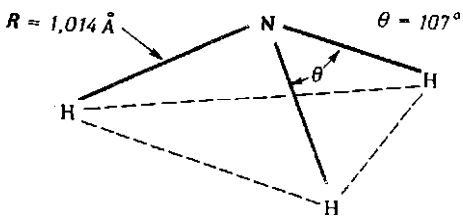


Рис. 13-13. Тригонально-пирамидальная структура молекулы NH_3. Валентный угол θ H—N—H равен 107°, что очень близко к значению 109,5°, предсказываемому моделью связи с участием sp^3-гибридов (см. рис. 13-12).

ние, и наблюдаемое значение валентного угла H—N—H равно 107°, что гораздо ближе к «тетраэдрическому» углу, предсказываемому в рамках модели образования связей между sp^3-гибридами азота и 1*s*-орбиталями водорода, с учетом требования минимизации отталкиваний между валентными электронами. Таким образом, мы снова убеждаемся, что отталкивания между валентными парами электронов играют важную роль в установлении молекулярной геометрии. Длина связи N—H найдена равной 1,014 Å, что несколько меньше длины связи C—H в CH_4 (1,093 Å). Этот факт согласуется с тем, что атом азота имеет меньший размер, чем атом углерода.

Пример 1

Дайте описание химической связи и строения молекулы H_2O в рамках моделей локализованных связей, образованных перекрыванием 2*p*- и 1*s*-орбиталей либо sp^3- и 1*s*-орбиталей. Как согласуются предсказания валентного угла H—O—H, основанные на этих моделях, с его экспериментальным значением 105°? Экспериментально установлено, что валентный угол H—S—H равен 92°. Укажите возможную причину того, что валентный угол в H_2S намного ближе к значению 90°, предсказываемому для H_2O в рамках одной из двух указанных моделей.

Решение

Используем подход, подобный обсуждавшемуся выше применительно к NH_3. Льюисова структура молекулы воды

включает две простые связи H—O и две неподеленные электронные пары. Поскольку атом кислорода имеет валентную электронную конфигурацию $2s^22p^4$, можно сконструировать для молекулы воды две локализованные связи, помещая электронные пары на две связывающие орбитали, каждая из которых образована перекрыванием 2*p*-орбитали атома O и 1*s*-орбитали атома H (рис. 13-14). Согласно такой модели, неподеленные электронные пары находятся на 2*s*- и $2p_y$-орбиталях атома кислорода. Если же исходить из того, что основное влияние на строение молекулы оказывает отталкивание между четырьмя электронными парами, окружающими центральный атом, то следует гибридизовать 2*s*- и три 2*p*-орбитали атома

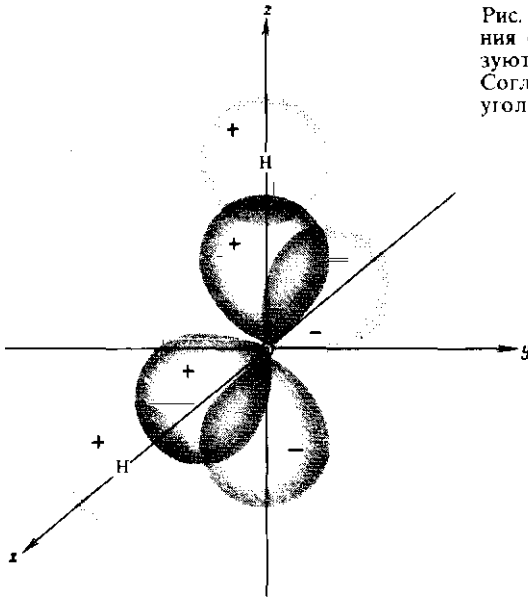


Рис. 13-14. Простая модель образования связей в H_2O, в которой используются только 2*p*-орбитали кислорода. Согласно такой модели, валентный угол H—O—H должен быть равен 90°.

кислорода, что дает четыре sp^3-орбитали. Тогда между атомом кислорода и двумя атомами водорода можно сконструировать две связывающие орбитали, образованные перекрыванием двух sp^3-гибридов кислорода и 1*s*-орбиталей водорода. Две неподеленные электронные пары в рамках такой модели оказываются эквивалентными и занимают оставшиеся две sp^3-орбитали кислорода. Эта модель электронного строения H_2O показана на рис. 13-15.

Обе использованные модели приводят к правильному выводу, что молекула H_2O имеет изогнутую форму. Модель связи с перекрыванием 2*p*- и 1*s*-орбиталей

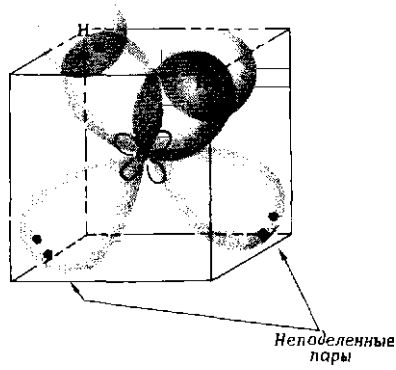


Рис. 13-15. Электронное строение H_2O в рамках модели локализованных орбиталей, образованных с участием гибридных sp^3-орбиталей кислорода. Эта модель предсказывает для угла H—O—H значение 109,5°.

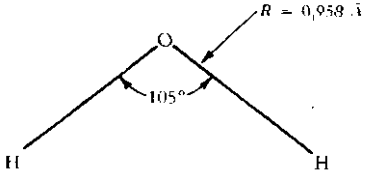


Рис. 13-16. Изогнутая молекулярная структура H_2O.

предсказывает, что валентный угол H—O—H должен быть равен 90°, тогда как модель с перекрыванием sp^3- и 1s-орбиталей предсказывает для этого угла значение 109,5°. Подлинное строение молекулы H_2O изображено на рис. 13-16. Экспериментально наблюдаемый угол H—O—H равен 105°, что намного ближе к предсказываемому в рамках модели (sp^3 + 1s), которая основана на требовании минимально возможного отталкивания между четырьмя электронными парами, окружающими центральный атом молекулы.

По мере перехода к молекулам, центральный атом в которых имеет все большие размеры, электроны на валентных орбиталях в среднем располагаются все дальше друг от друга. Поэтому межэлектронные отталкивания оказывают все меньшее влияние на форму молекул. Например, атом серы имеет больший эффективный размер, чем атом кислорода, а атомные спектры свидетельствуют о том, что межэлектронное отталкивание для валентных орбиталей серы значительно меньше, чем для валентных орбиталей кислорода. По-видимому, по этой причине валентный угол H S—H в молекуле сероводорода H_2S равен 92°, что намного ближе к значению 90°, предсказываемому в рамках модели связывания, основанной на перекрывании (3p + 1s)-орбиталей (рис. 13-17). Очевидно, отталкивание двух связывающих электронных пар в H_2S значительно меньше отталкивания двух связывающих электронных пар в H_2O.

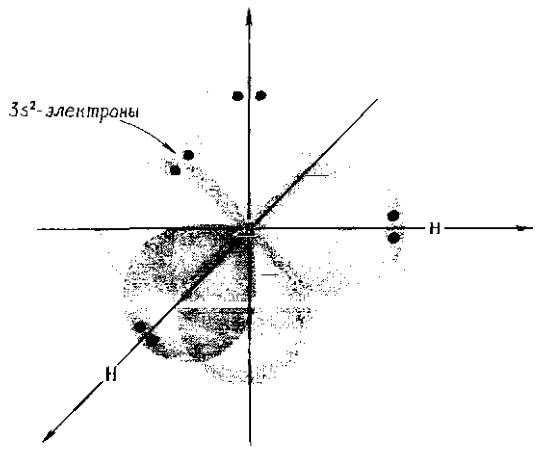


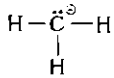
Рис. 13-17. Простая модель локализованных связей в H_2S, основанная на представлении о перекрывании 3p-орбиталей атома серы и 1s-орбиталей атомов водорода.

Пример 2

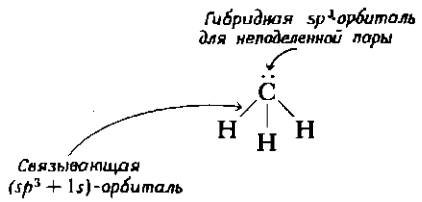
Опишите модель локализованных связей для метил-аниона, CH_3^-, в которой используются гибридные орбитали центрального атома углерода. Какую форму должен иметь анион CH_3^-?

Решение

Льюисова структура CH_3^-



показывает, что в этом анионе имеются три связывающие электронные пары и одна неподеленная пара электронов, относящаяся к центральному атому углерода (анион CH_3^- изоэлектронен с молекулой NH_3). Атом углерода может использовать три sp^3-гибридные орбитали для образования связей с тремя атомами водорода путем перекрывания с их 1s-орбиталями: на оставшейся sp^3-орбитали располагается неподеленная электронная пара



Эта модель позволяет предсказать для CH_3^- тригонально-пирамидальную структуру с углом H—C—H, несколько меньшим 109,5°.

Химическая связь в молекуле метана

Химическую связь в молекуле метана, CH_4, удается хорошо объяснить, исходя из представлений о тетраэдрических sp^3-гибридных орбиталях атома углерода. Эти представления позволяют также объяснить строение этана, C_2H_6, и многих других органических соединений, в которых атомы углерода соединены друг с другом в цепи простыми связями. В этане к каждому из двух атомов углерода присоединено по три атома водорода с образованием ковалентных связей, в которых участвуют три из четырех гибридных sp^3-орбиталей. Четвертая sp^3-орбиталь каждого атома углерода используется для образования ковалентной связи с другим таким же атомом. Перекрывание sp^3-гибридных орбиталей двух атомов углерода приводит к возникновению устойчивой связывающей молекулярной орбитали и неустойчивой разрыхляющей орбитали. Связывающая орбиталь, симметричная относительно оси C—C, является σ-орбиталью и заполнена двумя электронами со спаренными спинами.

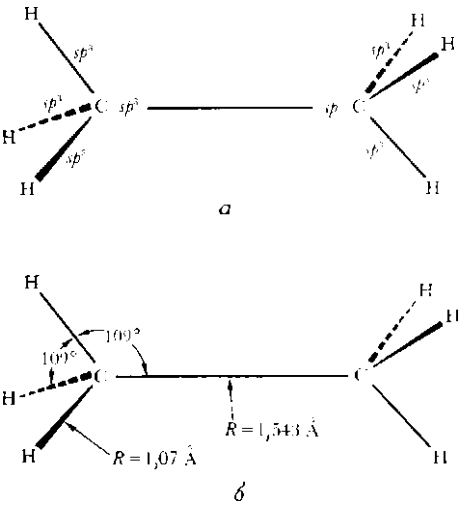
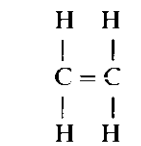


Рис. 13-18. Химическая связь в этане, C_2H_6.
а – атомные орбитали углерода, участвующие в образовании связей; *б* – экспериментальные данные о структурных параметрах этана.

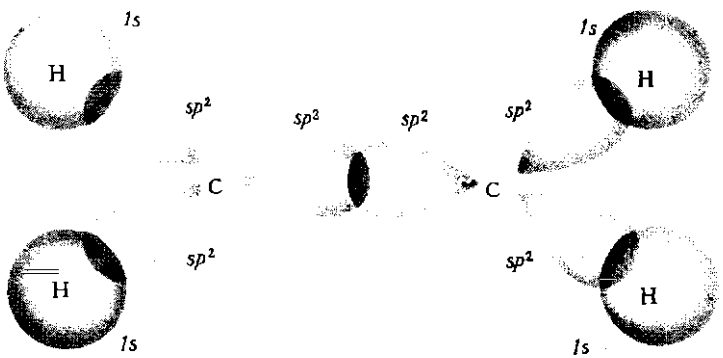
Пространственное расположение sp^3-орбиталей в молекуле этана показано на рис. 13-18,*а*; экспериментально установленные значения длин связей и валентных углов показаны на рис. 13-18,*б*. Молекулы пропана ($CH_3—CH_2—CH_3$), бутана ($CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$) и большого класса углеводородов с линейными и разветвленными цепочками атомов углерода, включая различные фракции керосина, бензина и парафинового воска, могут быть построены при помощи тетраэдрически гибридизованных орбиталей углеродных атомов, которые нерекрываются друг с другом и с 1*s*-орбиталями атомов водорода. Подобные углеводороды называются **насыщенными**, потому что в них каждый атом углерода использует все четыре валентные орбитали для соединения с другими атомами посредством σ-связей.

В **ненасыщенных** органических молекулах по крайней мере некоторые атомы углерода используют только две или три валентные орбитали для соединения с другими атомами посредством σ-связей. Одним из простейших примеров ненасыщенных молекул является этилен, C_2H_4, льюисова структура которого предполагает наличие двойной связи между атомами углерода:



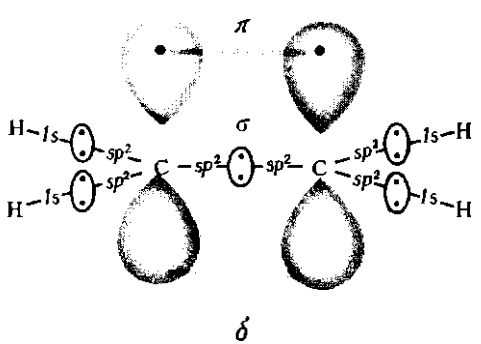
Наилучшая модель этой молекулы основана на предположении, что каждый атом углерода использует для образования связей sp^2-гибридизо-

ванные орбитали. Две из этих трех эквивалентных орбиталей на каждом атоме углерода участвуют в образовании связи с двумя атомами водорода; третья sp^2-орбиталь каждого атома углерода образует простую связь С—С, обладающую симметрией σ-типа (рис. 13-19, *а*). Вторая связь между атомами углерода образуется в результате перекрывания их $2p$-орбиталей, которые не принимают участия в гибридизации; так возникает молекулярная π-орбиталь (рис. 13-19,*б*). В молекуле этилена 12 валентных электронов: по 4 от каждого атома углерода и по 1 от каждого из четырех атомов водорода. 8 из этих электронов используются для образования четырех связывающих электронных пар, обобществляемых с атомами Н, еще 2 электрона – для образования σ-связи С—С и, наконец, последние 2 элек-



5 σ-связывающих пар = 10 электронов

а



б

Рис. 13-19. Химическая связь в этилене, C_2H_4.

а – структура σ-связей; *б* – вклад π-орбиталей в двойную связь.

трона образуют π-связь С—С, что и приводит к возникновению у этилена двойной связи между атомами углерода.

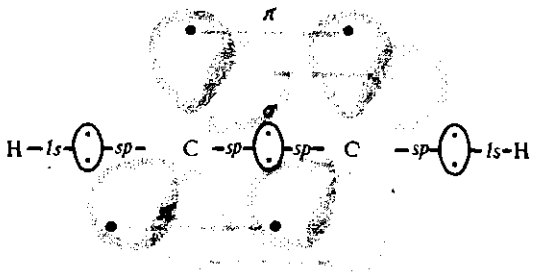
Согласно описанной модели строения этилена, все шесть атомов этой молекулы лежат в одной плоскости, потому что при повороте одной группы $—CH_2$ вокруг оси С—С относительно другой такой же группы перекрывание между 2*p*-орбиталями, образующими молекулярную π-орбиталь, должно было бы ослабиться и двойная связь между атомами углерода стала бы превращаться в простую σ-связь. Энергия простой связи С—С в этане равна 347 кДж·моль$^{-1}$, а энергия двойной связи С—С в этилене достигает 523 кДж·моль$^{-1}$. Энергия, необходимая для скручивания молекулы этилена на 90°, должна быть равна разности между этими двумя величинами, т.е. 176 кДж·моль$^{-1}$. Эта энергия столь велика, что молекула этилена остается плоской.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что молекула этилена действительно плоская и что ее валентные углы в плоскости молекулы очень близки к 120°, как это предсказывается на основе модели с sp^2-гибридизацией; точнее, углы Н—С—Н равны 117°, а углы Н—С—С 121,5°. Таким образом, структура молекулы C_2H_4 хорошо согласуется с предсказываемой теорией молекулярных орбиталей и является отличным примером образования двойной связи.

Теория молекулярных орбиталей позволяет дать и другое объяснение двойной связи в этилене; оно основано на представлении о sp^3-гибридизации валентных орбиталей атомов углерода. Согласно этой модели, две из четырех sp^3-орбиталей каждого атома углерода перекрываются с двумя аналогичными орбиталями другого атома углерода. В этом случае два углеродных тетраэдра имеют общее ребро, подобно тому как это было описано ранее для B_2H_6 (см. рис. 13-9). Однако суммарное перекрывание атомных орбиталей в рамках этой модели оказывается меньшим, чем в рамках модели с sp^2-гибридизацией, откуда следует, что связь должна быть не столь прочной. Кроме того, «тетраэдрическая» модель с двумя изогнутыми связями предсказывает, что угол Н—С—Н ближе к тетраэдрическому значению 109,5°, чем к значению 120°, основанному на представлении о sp^2-гибридизации. Экспериментально наблюдаемое значение этого угла (117°) свидетельствует в пользу модели двойной связи, изображенной на рис. 13–19, а не в пользу модели с изогнутыми связями, основанной на представлении о sp^3-гибридных орбиталях углерода.

В молекуле ацетилена, C_2H_2, к каждому атому углерода присоединено всего по одному атому водорода. Можно построить следующую модель локализованных связей для молекулы C_2H_2. У каждого атома углерода *s*-орбиталь и одна из трех его *p*-орбиталей гибридизуются с образованием двух *sp*-орбиталей, ориентированных под углом друг к другу. Одна из *sp*-орбиталей используется для образования σ-связи с атомами водорода, а другая для образования простой σ-связи С—С. На каждом атоме углерода остается еще по две негибридизованные 2*p*-орбитали. Они перекрываются с аналогичными орбиталями второго ато-

а



б

Рис. 13-20. Химическая связь в ацетилене, C_2H_2.
а – льюисова структура ацетилена; *б* – σ-связь с участием гибридных *sp*-орбиталей атомов углерода и две π-связи, образуемые *p*-орбиталями этих атомов.

ма углерода с образованием двух молекулярных π-орбиталей. Эта модель электронного строения молекулы C_2H_2 показана на рис. 13-20.

Таким образом, согласно теории молекулярных орбиталей, двойная связь в этилене, C_2H_4, состоит из одной σ-связи и одной π-связи. Тройная связь в ацетилене, C_2H_2, состоит из одной σ-связи и двух π-связей. Экспериментальные данные, представленные в табл. 13-2, хорошо иллюстрируют соотношение между порядком связи, ее длиной и энергией для молекул C_2H_6, C_2H_4 и C_2H_2. По мере возрастания порядка связи C—C длина связи уменьшается, а энергия, необходимая для ее разрыва, возрастает.

Таблица 13-2

Зависимость длины связи и энергии от порядка связи

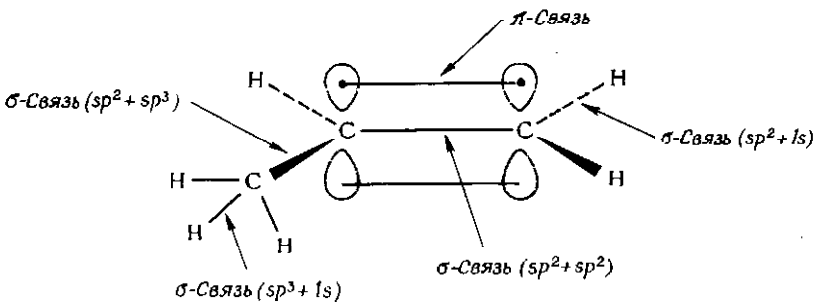
Молекула	Порядок связи C–C	Длина связи C—C, Å	Энергия связи H_nC-CH_m, кДж·моль$^{-1}$
C_2H_6	1	1,54	347
C_2H_4	2	1,35	523
C_2H_2	3	1,21	962

Пример 3

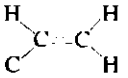
Опишите химическое строение пропилена, $CH_3CH{=}CH_2$, пользуясь теорией локализованных молекулярных орбиталей.

Решение

Два атома углерода, между которыми существует двойная связь, используют гибридные sp^2-орбитали для образования σ-связи друг с другом, и одна $2p$-орбиталь на каждом из этих атомов остается негибридизованной. Эти $2p$-орбитали перекрываются с образованием π-связи. Атом углерода метильной группы, CH_3, находится в состоянии sp^3-гибридизации, что позволяет ему образовывать четыре простые связи (одну с атомом углерода и три с атомами водорода). Химическое строение пропилена описывается следующей моделью локализованных связывающих орбиталей:



Эта модель предсказывает, что фрагмент



имеет плоское строение, что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Метильная группа

как и следовало ожидать, имеет тетраэдрическую структуру.

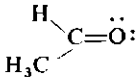
Пример 4

Опишите химическое строение ацетальдегида, CH_3CHO, пользуясь теорией локализованных молекулярных орбиталей. Является ли плоским фрагмент этой молекулы

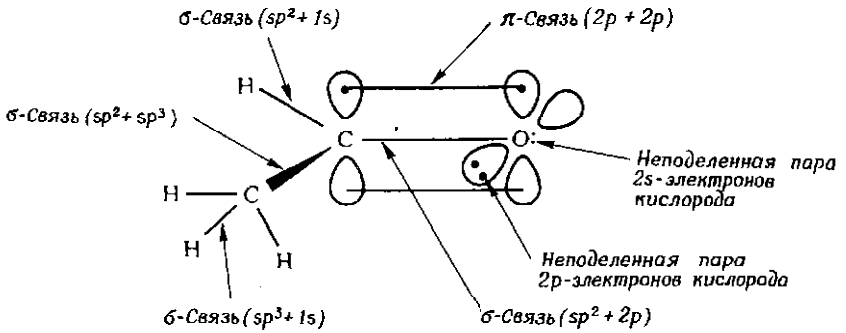
и каким должен быть угол H—C O?

Решение

Льюисова структура ацетальдегида



показывает, что центральный атом углерода связан с тремя группами: CH_3, H и O. Следовательно, центральный атом углерода должен использовать три гибридные sp^2-орбитали для присоединения этих групп. У него остается еще негибридизованная 2*p*-орбиталь, используемая для образования π-связи с атомом кислорода путем перекрывания с его 2*p*-орбиталью. Атом углерода метильной группы находится в состоянии sp^3-гибридизации. Таким образом, химическое строение ацетальдегида может быть описано при помощи следующей модели локализованных связывающих орбиталей:



Эта модель показывает, что фрагмент

должен быть плоским. (Три sp^2-орбитали центрального атома углерода располагаются вокруг него в плоской тригональной ориентации, поэтому все три атома, связанные с центральным атомом углерода, должны находиться в одной плоскости.) Для валентного угла H—C=O модель предсказывает значение 120°, совпадающее с углом между гибридными sp^2-орбиталями.

13-5. БЕНЗОЛ И ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ

Ограниченность теории локализованных орбиталей обнаруживается при попытке объяснить строение молекулы бензола. Подобно тому как не удается найти удовлетворительную льюисову структуру для молекулы O_2, нельзя дать удовлетворительное описание молекулы C_6H_6 в рамках теории локализованных молекулярных орбиталей.

Бензол имеет плоский гексагональный (шестиугольный) скелет, показанный на рис. 13-21. Каждый атом углерода в шестиугольнике связан с одним атомом водорода и двумя другими атомами углерода, причем все валентные углы оказываются равными 120°. Такие углы заставляют сделать вывод о sp^2-гибридизации орбиталей углерода. Это приводит к обра-

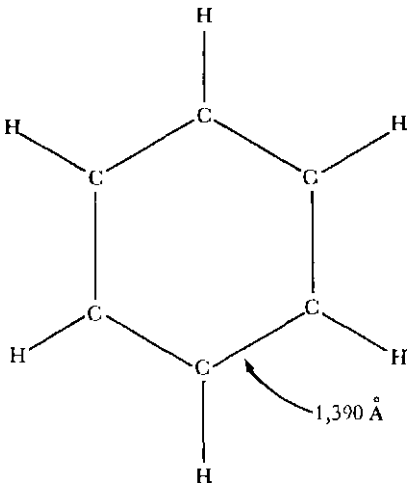


Рис. 13-21. Строение молекулы бензола. Длина связи C—C установлена методом рентгеноструктурного анализа.

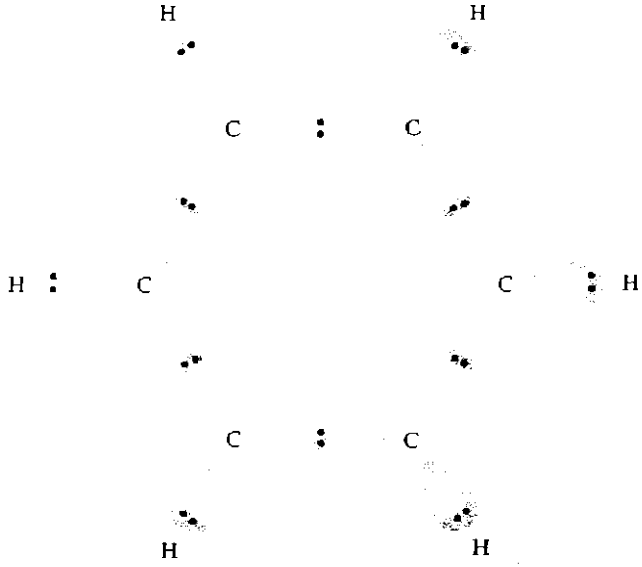


Рис. 13-22. Структура σ-связей в бензоле. Для образования шести связей C—C и шести связей C—H используются 24 атомные орбитали и 24 электрона. Шесть 2*p*-орбиталей атомов углерода и шесть их валентных электронов остаются неиспользованными.

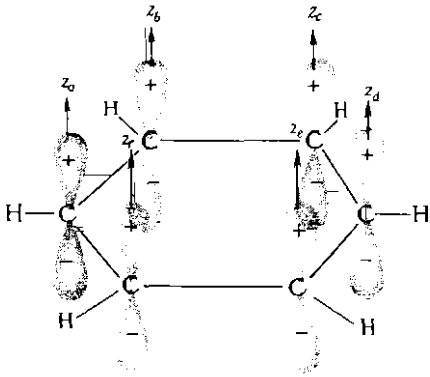
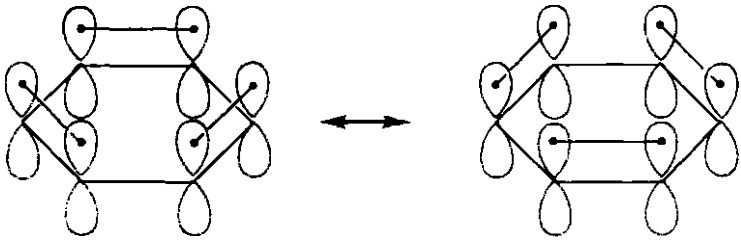


Рис. 13-23. π-Электронная структура бензола. Шесть 2*p*-орбиталей атомов углерода, неиспользованных при образовании σ-связей, перекрываются между собой и дают молекулярные орбитали, на которых размещаются шесть валентных электронов, не участвующих в σ-связях.

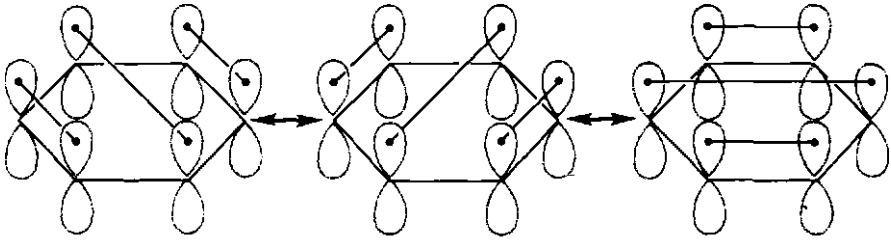
зованию в бензоле системы σ-связей, показанной на рис. 13-22. Каждый атом углерода соединен с одним атомом H и двумя другими атомами C простыми ковалентными связями.

Однако это еще не окончательная картина электронного строения бензола, потому что экспериментально наблюдаемая длина связи C—C (1,390 Å) оказывается значительно меньше длины простой связи C—C (1,54 Å). У каждого атома углерода остается одна негибридизованная 2*p*-орбиталь, ориентированная перпендикулярно плоскости гексагонального кольца (рис. 13-23). В молекуле бензола 30 валентных электронов: по 4 от каждого из шести атомов углерода и по 1 от каждого из шести атомов водорода. Из них 12 электронов используются для образования шести простых связей C—H и 12 для образования шести простых σ-связей C—C. Остаются еще шесть электронов и шесть неиспользованных в σ-связях *p*-орбиталей атомов углерода. Возможно, эти орбитали используются попарно для образования еще трех ковалентных связей. Но как выбрать такие три пары?

А. Кекуле выдвинул предположение, что эти дополнительные связи образуются между соседними атомами углерода в кольце (рис. 13-24). Если бы дело обстояло таким образом, длины углерод-углеродных связей вдоль бензольного кольца имели бы чередующиеся значения 1,54 Å (характерное для простой связи C—C) и 1,35 Å (как для двойной связи C=C в этилене). Однако рентгеноструктурный анализ показывает, что все шесть углерод-углеродных связей в молекуле бензола совершенно одинаковы. М. Дьюар предложил в связи с этим еще три структуры бензола с различными комбинациями трех ковалентных связей, образуемых негибридизованными *p*-орбиталями атомов углерода (см. рис. 13-24). Каждая из этих структур сама по себе еще менее удовлетворительна, чем структура Кекуле. Невозможно изобразить одну структуру бензола, позволяющую правильно объяснить химическую связь в этой молекуле. Эта неудача теории проистекает из использовавшегося нами до сих пор представления, что всякая связь образуется непременно между двумя атомами молекулы без участия остальных атомов.



структуры Кекуле



структуры Дьюара

Рис. 13-24. Различные попарные комбинации шести p-орбиталей атомов углерода в бензоле.

Строго говоря, каждая молекулярная волновая функция должна включать атомные орбитали всех атомов молекулы. Во многих случаях в каждую волновую функцию молекулы заметный вклад вносят только какие-либо два ее атома, и это позволяет считать, что такая локализованная молекулярная волновая функция дает достаточно точное описание связи между двумя данными атомами. Но нередко приходится сталкиваться и с исключениями, подобными молекуле бензола, которые напоминают нам о недостатках используемого предположения о локализации связей.

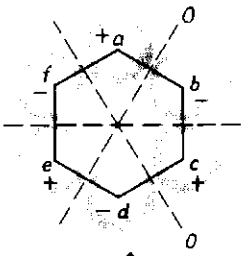
Основываясь на соображениях о симметрии молекулы, рассмотрение которых выходит за рамки данной книги, можно сконструировать набор из шести волновых функций, включающих $2p$-орбитали всех шести атомов углерода молекулы бензола. Обозначим эти шесть $2p_z$-орбиталей символами z_a, z_b, z_c, z_d, z_e и z_f, как это сделано на рис. 13-23. В зависимости от того, изображена на рис. 13-23 положительная пучность волновой функции $2p_z$ вверх или вниз, припишем этой орбитали соответственно знак плюс или минус. Тогда указанные выше шесть полных молекулярных волновых функций описываются выражениями:

$$\pi_1 = z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f$$
$$\pi_2 = 2z_a + z_b - z_c - 2z_d - z_e + z_f$$
$$\pi_3 = z_b + z_c - z_e - z_f$$
$$\pi_1^* = 2z_a - z_b - z_c + 2z_d - z_e - z_f$$
$$\pi_2^* = z_b - z_c + z_e - z_f$$
$$\pi_3^* = z_a - z_b + z_c - z_d + z_e - z_f$$

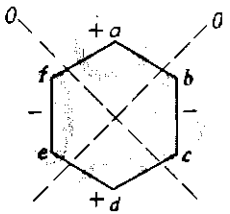
Квадраты этих функций определяют распределения электронной плотности, соответствующие каждой молекулярной орбитали. Все шесть молекулярных орбиталей схематически изображены на рис. 13-25. Три из них являются связывающими, а три — разрыхляющими. Их энергетические уровни показаны на рис. 13-26. Отметим, что на примере рассматриваемых π-орбиталей иллюстрируется общее правило, согласно которому орбитали с большим числом узловых поверхностей имеют более высокую энергию. Справедливость этого утверждения можно проверить на орбиталях гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул, обсуждавшихся в гл. 12, и даже на волновых функциях атома водорода.

Шесть валентных электронов в бензоле, не использованных для образования σ-связей, попарно занимают три связывающие π-орбитали, энергетические уровни которых показаны на рис. 13-26. Но ни одна из этих связывающих электронных пар не принадлежит какой-либо определенной паре атомов С, следовательно, все шесть указанных электронов делокализованы по всей молекуле. Таким образом, каждая углерод-углеродная связь в молекуле бензола состоит из одной полной σ-связи и половины π-связи (так как на шесть атомов С приходится три π-связи). Наблюдаемое значение длины связи С—С, равное 1,390 Å, является промежуточным между характерными длинами простой и двойной углерод-углеродных связей.

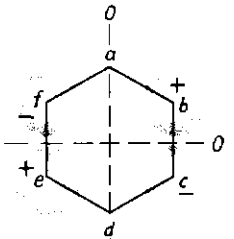
Бензол и в самом деле более устойчив, чем можно ожидать для молекулы с шестью простыми связями С—С, шестью простыми связями С—Н и тремя π-связями С—С. Его дополнительная устойчивость обусловлена тем, что электроны на трех π-связях делокализованы по всем шести атомам углерода. Орбиталь π_1, показанная на рис. 13-25, симметрична относительно всех шести атомов углерода. Орбитали π_2 и π_3 выглядят несимметричными, но их комбинация оказывается симметричной. Атомы *a* и *d* ничем не отличаются от остальных атомов углерода; можно записать орбитали π_2 и π_3 таким образом, что атомы *f* и *c* покажутся находящимися на «оси» молекулы. Если не допустить делокализации электронов в молекуле C_6H_6, связь в ней окажется такой, как это описывается структурами Кекуле и Дьюара, изображенными на рис. 13-25 или 13-27. Однако наилучшее описание химической связи в бензоле достигается в рамках модели, схематически изображенной в нижней части рис. 13-27. Как можно подсчитать, пользуясь экспериментальными данными, молекула бензола на 167 кДж·моль$^{-1}$ более устойчива, чем если судить по сумме энергии шести связей С—Н, трех связей С—С и трех связей С=С.



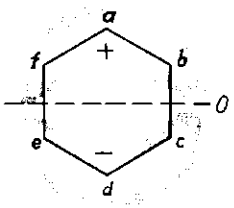
π_3^*



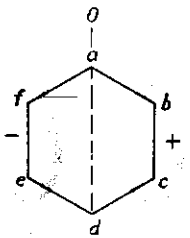
π_1^*



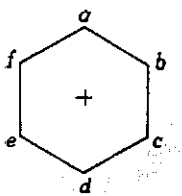
π_2^*



π_2



π_3



π_1

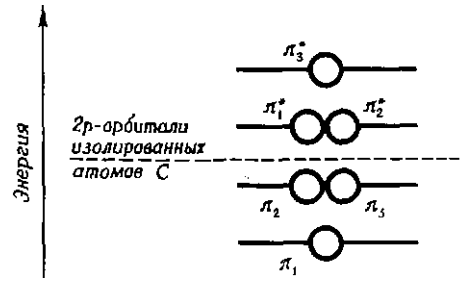


Рис. 13-26. Диаграмма энергетических уровней шести делокализованных молекулярных орбиталей бензола, изображенных на рис. 13-27. К этим уровням применим общий квантовомеханический принцип, согласно которому чем больше пространство, доступное для движения частицы, тем ниже и ближе друг к другу располагаются ее энергетические уровни. Именно по этой причине наблюдается квантование энергии электрона в атоме водорода, но не удается заметить квантования энергии бейсбольного мяча во время игры на стадионе. Масса бейсбольного мяча и объем, в котором он может перемещаться, столь велики, что его квантовые энергетические уровни располагаются практически вплотную друг к другу и интервалы между ними не различаются. Бейсбольный мяч – это пример объекта не только с очень большой массой, но и с предельной делокализацией. Но и на молекулярном уровне чем больше пространство, доступное для движения электронов (т.е. чем больше их делокализация), тем более устойчива (стабильна) молекула, если не считаться с другими факторами. Обусловленная делокализацией стабильность каждой из орбиталей π_1, π_2 и π_3 определяется ее расстоянием от горизонтальной штриховой линии, указывающей стабильность электронов на $2p$-орбиталях изолированных атомов углерода.

Другой способ описания симметричной молекулы бензола основан на использовании представления о резонансе, которое упоминалось выше в связи с льюисовыми структурами молекул (см. гл. 11). При таком подходе утверждается, что хотя молекула бензола не может быть правильно

Рис. 13-25. Шесть полностью делокализованных молекулярных орбиталей бензола, образуемых шестью $2p$-орбиталями атомов углерода. Пунктирные линии указывают узловые плоскости волновых функций, отвечающие нулевой электронной плоскости, а знаки плюс и минус относятся к значениям волновых функций по разные стороны от узловых плоскостей. Чем больше число узловых поверхностей у волновой функции, тем выше ее энергия. Все шесть молекулярных орбиталей имеют по узловой плоскости, совпадающей с плоскостью рисунка; например, орбиталь π_1 имеет область высокой плотности вероятности над плоскостью бензольного кольца и еще одну область высокой плотности вероятности под плоскостью кольца, а знаки самой волновой функции в этих областях противоположны друг другу. Орбиталь π_3^* имеет 12 пучностей с высокой плотностью вероятности: 6 над плоскостью кольца, как показано на рисунке, и еще 6 под этой плоскостью, причем знаки волновой функции в соответствующих областях выше и ниже плоскости кольца противоположны друг другу.

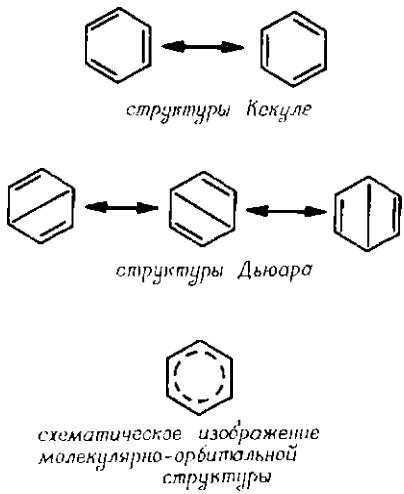


Рис. 13-27. Две кекулевские структуры бензола, три его дьюаровские структуры и схематическое изображение делокализации электронов по бензольному кольцу. Структуры Кекуле и Дьюара иногда называют резонансными структурами бензола. Эта несколько неудачная терминология вовсе не означает, что связи перепрыгивают из одного положения в другое или резонируют между различными структурами, а лишь предполагает, что истинная π-электронная структура бензола *не* может быть представлена локализованными связями и представляет собой нечто промежуточное между пятью указанными структурами.

представлена ни одной из моделей локализованных связей, реальная молекула имеет частично характер каждой из двух структур Кекуле, а частично характер каждой из всех трех структур Дьюара, изображенных на рис. 13-27. Полную волновую функцию бензола можно записать как линейную комбинацию волновых функций двух кекулевских структур (K_1 и K_2), а также трех дьюаровских структур (D_1, D_2 и D_3):

$$\psi = uK_1 + vK_2 + wD_1 + xD_2 + yD_3$$

Существует ряд способов вычисления коэффициентов u, ..., y, и результаты показывают, что наилучшее приближение к реальной молекуле бензола достигается, если предположить, что каждая кекулевская структура вносит 39%-ный вклад в реальную структуру этой молекулы, а каждая дьюаровская структура вносит вклад 7%. Указанные пять моделей называют *резонансными структурами* бензола, а его дополнительная устойчивость в 167 кДж·моль$^{-1}$ называется *резонансной энергией стабилизации*. Следует внимательно относиться к терминологии и ни в коем случае не считать, что молекула бензола резонирует, т. е. перескакивает из одной резонансной структуры в другую.

Пример 5

Добавление к молекуле бензола одного электрона превращает ее в анион-радикал бензола, $C_6H_6^-$. На какую из π-орбиталей поступает новый электрон? Чему равен средний порядок π-связи C—C в анионе $C_6H_6^-$?

Решение

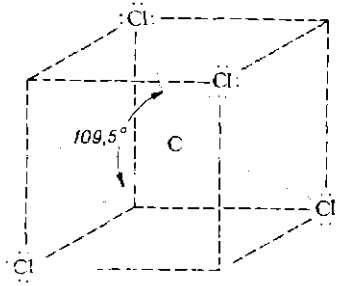
Дополнительный электрон должен поступить на низшую вакантную молекулярную π-орбиталь C_6H_6, которая относится к вырожденному набору π_1^*, π_2^*. Сле-

довательно, анион $C_6H_6^-$ имеет π-орбитальную конфигурацию $(\pi_1)^2(\pi_2, \pi_3)^4(\pi_4^*)^1$. Поскольку π_4^*-разрыхляющая орбиталь, в анион-радикале $C_6H_6^-$ должно быть 3 минус $\frac{1}{2}$, т.е. $2\frac{1}{2}$, эффективных π-связей на все кольцо C_6. Каждая из шести связей C—C в этом анион-радикале имеет порядок π-связи $2\frac{1}{2} : 6 = \frac{5}{12}$, что несколько меньше, чем $\frac{6}{12}$ (или $\frac{1}{2}$) в C_6H_6.

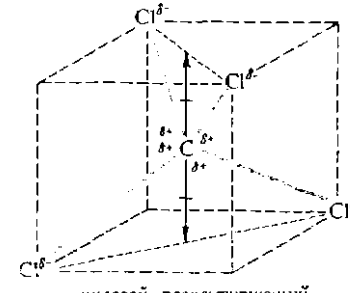
[illegible]

В гл. 12 мы обсуждали электронное строение HCl и отмечали, что гетероядерные двухатомные молекулы полярны, тогда как гомоядерные двухатомные молекулы неполярны. Неполярная молекула имеет нулевой (или близкий к нулю) дипольный момент. Среди многоатомных молекул имеется немало таких, в которых отдельные связи полярны, хотя молекула в целом неполярная. В качестве примера приведем CCl_4. Строение молекулы CCl_4 показано на рис. 13-28, *а*. Поскольку хлор - более электроотрицательный элемент, чем углерод, связывающие электронные пары смещаются в направлении к атомам хлора. В результате каждая связь C—Cl приобретает небольшой дипольный момент. Попарное векторное сложение диполей связей дает два равных по величине и обратных по направлению диполя фрагментов CCl_2, как показано на рис. 13-28, *б*. Симметричная тетраэдрическая форма молекул CCl_4 обусловливает ее нулевой дипольный момент; таким образом, CCl_4 – неполярная молекула.

Примером полярной многоатомной молекулы является CH_3Cl. Поскольку углерод и водород имеют приблизительно одинаковые электроотрицательности, вклад трех связей C—H в суммарный диполь молекулы должен быть пренебрежимо мал. Разность электроотрицательностей углерода и хлора, наоборот, велика, и наличие сильно полярной связи C—Cl



а

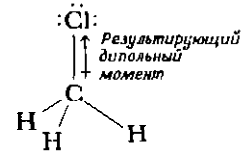


б

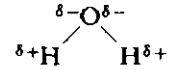
Рис. 13-28. Молекула тетрахлорида углерода, CCl_4.

а – тетраэдрическая структура молекулы CCl_4; *б* – компенсация диполей связи в CCl_4.

и неподеленной пары электронов у атома хлора объясняет дипольный момент CH_3Cl (μ = 1,87 Д):



Другим примером полярной многоатомной молекулы служит H_2O. Поскольку кислород электроотрицательнее водорода, электронные пары в каждой из двух связей O—H оттягиваются по направлению к атому кислорода. Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов. В результате в молекуле H_2O возникает неравномерное распределение зарядов, при котором атом кислорода оказывается заряженным отрицательно, а атомы водорода несут на себе положительные заряды:



Изогнутое строение молекулы H_2O приводит к такому векторному сложению диполей связей H—O и неподеленных пар (рис. 13-29), которое дает в результате дипольный момент величиной 1,85 Д.

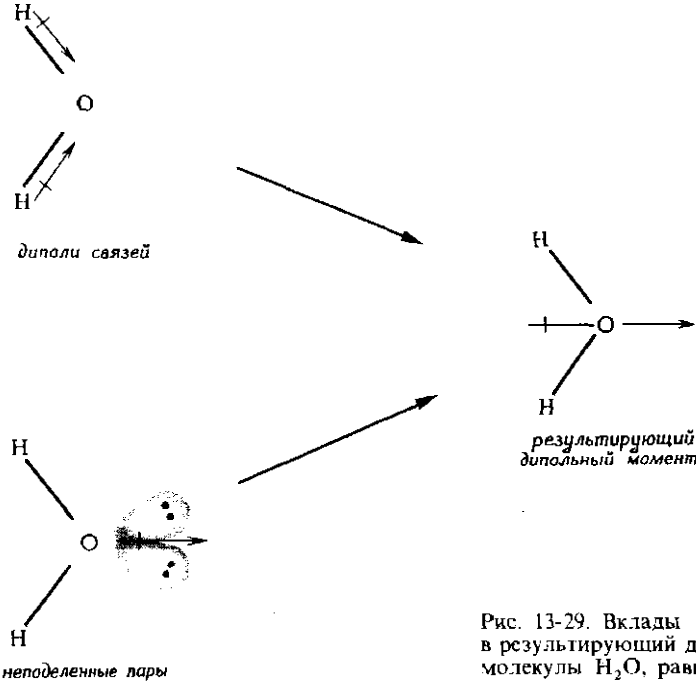


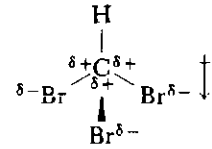
Рис. 13-29. Вклады диполей связей в результирующий дипольный момент молекулы H_2O, равный 1,85 Д.

Пример 6

Какая молекула, $CHBr_3$ или CBr_4, имеет больший дипольный момент?

Решение

В молекуле CBr_4 вследствие тетраэдрического строения четыре диполя связей $C^{\delta+} - Br^{\delta-}$ точно компенсируют друг друга (как и в случае CCl_4), что дает нулевой дипольный момент. В отличие от этого три диполя связей $C^{\delta+} - Br^{\delta-}$ в молекуле $CHBr_3$ не компенсируют друг друга:



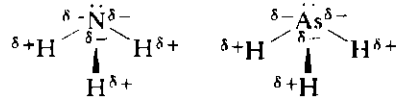
Поэтому $CHBr_3$ имеет больший дипольный момент, чем CBr_4. Молекула $CHBr_3$ полярная, а CBr_4 – неполярная.

Пример 7

Какая молекула, аммиак (NH_3) или арсин (AsH_3), имеет больший дипольный момент?

Решение

Обе молекулы, NH_3 и AsH_3, имеют тригонально-пирамидальную структуру с дипольными связями:

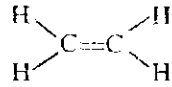


Поскольку азот электроотрицательнее мышьяка, отдельные диполи связей $H^{\delta+} - N^{\delta-}$ должны быть больше, чем у $H^{\delta+} - As^{\delta-}$. По этой причине результирующий дипольный момент у NH_3 будет больше, чем у AsH_3. Это предсказание согласуется с экспериментальными данными, согласно которым дипольный момент NH_3 равен 1,47 Д, тогда как для AsH_3 он всего 0,16 Д.

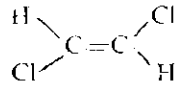
Рассмотрим теперь этилен и различные изомеры* дихлорэтилена. Обладающие симметричной структурой этилен и *транс*-1,2-дихлорэтилен являются неполярными молекулами:

---

* **Изомерами** называются соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различное геометрическое строение.

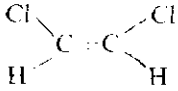


$\mu = 0,0$ Д
этилен

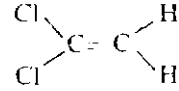


$\mu = 0,0$ Д
транс-1,2-дихлорэтилен

Однако два других изомера дихлорэтилена – полярные молекулы:

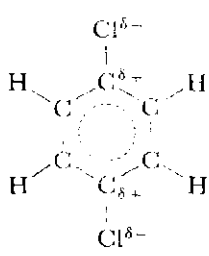


$\mu = 1,90$ Д
цис-1,2-дихлорэтилен

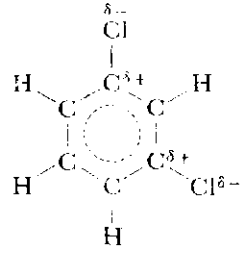


$\mu = 1,34$ Д
1,1-дихлорэтилен

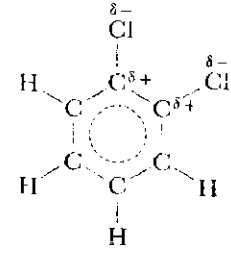
Взаимосвязь между дипольным моментом и геометрией молекулы можно еще больше проиллюстрировать сопоставлением трех изомеров дихлорбензола:



$\mu = 0,00$ Д
пара-дихлорбензол



$\mu = 1,72$ Д
мета-дихлорбензол



$\mu = 2,50$ Д
орто-дихлорбензол

Очевидно, что *пара*-изомер должен иметь нулевой дипольный момент из-за своей симметрии. Рассмотрение отдельных диполей связей C—Cl также приводит к выводу, что *орто*-изомер должен иметь больший дипольный момент, чем *мета*-изомер, и это подтверждается экспериментальными наблюдениями.

Таким образом, полярные молекулы обладают диполями связей, векторная сумма которых дает отличный от нуля дипольный момент. Неполярные молекулы имеют либо чисто ковалентные связи (равномерное обобществление связывающих электронных пар), либо диполи связей, которые расположены в пространстве так, что они взаимно компенсируются. В табл. 13-3 указаны форма ряда типичных многоатомных молекул и их полярность.

Таблица 13-3

Структура и дипольный момент некоторых многоатомных молекул

Молекула	Структура	Дипольный момент μ, Д	Классификация по полярности
CS_2	Линейная	0	Неполярная
HCN	Линейная	2,98	Полярная
COS	Линейная	0,712	Полярная
BF_3	Плоская тригональная	0	Неполярная
SO_3	Плоская тригональная	0	Неполярная
CF_4	Тетраэдрическая	0	Неполярная
CCl_4	Тетраэдрическая	0	Неполярная
NH_3	Тригонально-пирамидальная	1,47	Полярная
PF_3	Тригонально-пирамидальная	1,03	Полярная
AsF_3	Тригонально-пирамидальная	2,59	Полярная
H_2O	Изогнутая	1,85	Полярная
H_2S	Изогнутая	0,97	Полярная
SO_2	Изогнутая	1,63	Полярная
NO_2	Изогнутая	0,316	Полярная
O_3	Изогнутая	0,53	Полярная

13-7. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Помимо электронных энергетических уровней молекулы обладают еще энергетическими уровнями, связанными с вращательным (рис. 13-30) и колебательным (рис. 13-31) движениями. Вообще говоря, любая линейная многоатомная молекула может вращаться вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через ее центр тяжести, как это показано на рис. 13-30. Для линейной (в том числе и всякой двухатомной) молекулы одна из этих осей совпадает с прямой линией, на которой находятся ядра всех атомов, поэтому линейные молекулы могут совершать реальное вращение только вокруг двух остальных осей. На рис. 13-31 показаны типы колебаний двухатомной, линейной трехатомной и нелинейной трехатомной молекул. При обсуждении молекулярных колебаний часто оказывается удобным представлять себе, что связи между атомами обладают свойствами упругих пружинок, которые поэтому и изображены на рис. 13-31.

Полную энергию молекулы с достаточной точностью можно описать при помощи следующего приближенного выражения:

$$E_{\text{полная}} = E_{\text{электронная}} + E_{\text{колебательная}} + E_{\text{вращательная}}$$

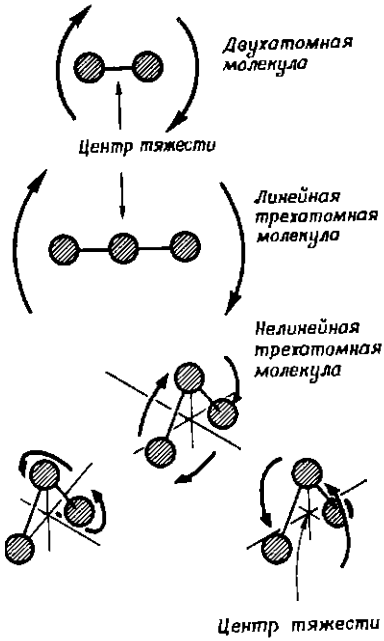


Рис. 13-30. Типы вращательного движения молекул.

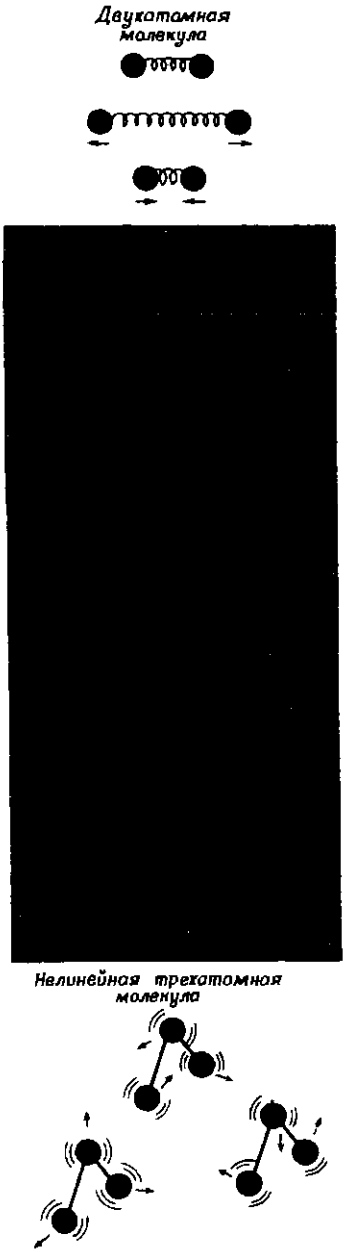


Рис. 13-31. Типы колебательного движения молекул.

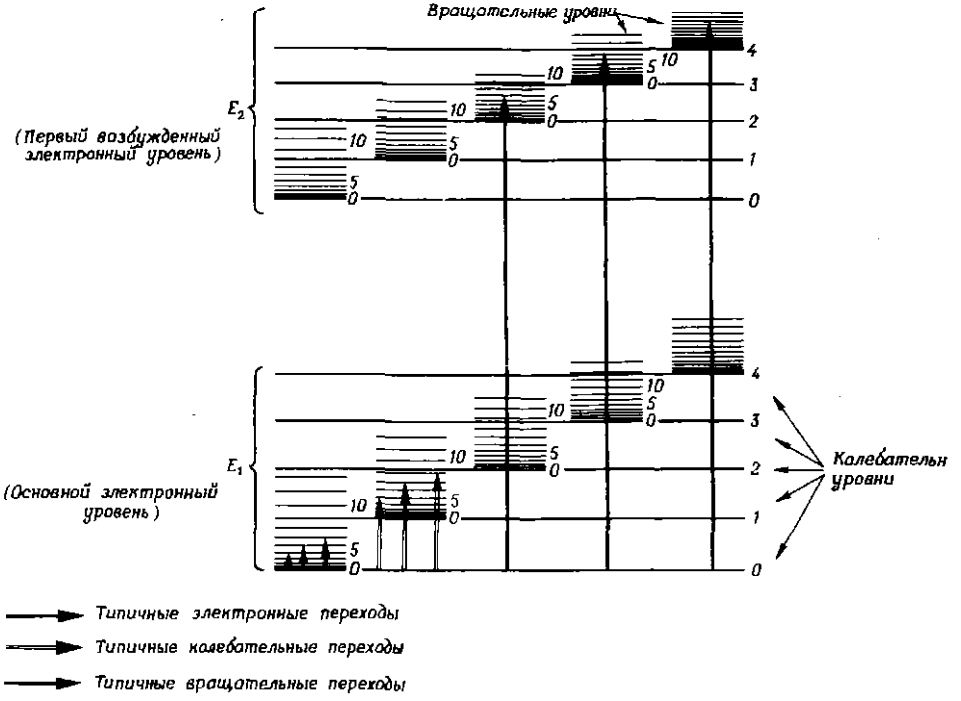


Рис. 13-32. Обобщенная диаграмма энергетических уровней молекулы.

На рис. 13-32 показана обобщенная диаграмма энергетических уровней произвольной молекулы. На ней изображены два электронных уровня, E_1 и E_2, а также относящиеся к ним колебательные и вращательные уровни. Обычно расстояния между электронными энергетическими уровнями намного превышают расстояние между колебательными уровнями, которые в свою очередь намного больше расстояний между вращательными уровнями. **Электронные переходы** молекулы (т. е. переходы с одного электронного уровня на другой) соответствуют поглощению или испусканию электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра; **колебательные переходы** соответствуют поглощению или испусканию излучения в ближней инфракрасной и инфракрасной областях спектра, **вращательные переходы** отвечают поглощению или испусканию излучения в дальней инфракрасной и более длинноволновых, вплоть до микроволновой, областях электромагнитного спектра.

Таблица 13-4

Диапазоны электромагнитного излучения и спектроскопия

Частота, Гц	Волновое число, $см^{-1}$	Длина волны	Энергия	Название области		Источники излучения и детекторы
10^6	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	300 м	0,0004 Дж · $моль^{-1}$	Радиоволновая	Длинные волны	(В спектроскопии не используется)
10^7	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	30 м	0,004 Дж · $моль^{-1}$		Короткие волны	Электровакуумные приборы, провода, антенны, соленоиды
10^8	0,0033	3 м	0,04 Дж · $моль^{-1}$		ТВ, УКВ	
10^9	0,0333	30 см	0,4 Дж · $моль^{-1}$	Микроволновая	СВЧ	Клистроны, волноводы, резонаторы
10^{10}	0,333	3 см	4 Дж · $моль^{-1}$	Инфракрасная	Дальняя	Раскаленные проволочки и т.п.
10^{11}	3,33	0,3 см	40 Дж · $моль^{-1}$			
10^{12}	33	300 мкм	0,4 кДж · $моль^{-1}$ (0,16 kT)		Ближняя	Лампы, призмы, дифракционные решетки; фотоумножители или фотопластинки
10^{13}	333	30 мкм	4 кДж · $моль^{-1}$ (1,6 kT)			
10^{14}	3333	3 мкм (30 000 Å)	40 кДж · $моль^{-1}$ (16 kT)	Видимая	Красная ↓ Фиолетовая	
10^{15}	33333	300 нм (3000 Å)	400 кДж · $моль^{-1}$ (4 эВ)	Ультрафиолетовая	Дальняя Ближняя	Лампы, призмы, дифракционные решетки; фотоумножители
10^{16}	$3{,}3 \cdot 10^5$	30 нм (300 Å)	4000 кДж · $моль^{-1}$ (40 эВ)			
10^{17}	$3{,}3 \cdot 10^6$	3 нм (30 Å)	400 эВ			
10^{18}	$3{,}3 \cdot 10^7$	3 Å	4 кэВ	Рентгеновская		Рентгеновские трубки; фотопластинки
10^{19}	$3{,}3 \cdot 10^8$	0,3 Å	40 кэВ			
10^{20}	$3{,}3 \cdot 10^9$	0,03 Å	400 кэВ (0,4 МэВ)	γ-Лучи		Ядерные реакции, счетчики

В табл. 13-4 указаны диапазоны электромагнитного излучения, энергия которого выражена в различных единицах, а также названы источники излучения и приемные устройства, применяемые в каждом диапазоне. Квантованный характер молекулярных энергетических уровней используется в современных спектроскопических исследованиях для идентификации молекул и выяснения их молекулярного строения. Например, изучение вращательных переходов методами спектроскопии в дальней ИК-области и микроволновой спектроскопии дает исключительно точные сведения о валентных углах и длинах связей в молекулах.

Метод **инфракрасной спектроскопии** заключается в том, что пучок инфракрасного излучения, длина волны которого λ изменяется от 2,5 до 15 мкм* (что соответствует значениям волнового числа от 4000 до 667 $см^{-1}$), пропускают через образец исследуемого вещества (рис. 13-33). Часто этот образец предварительно прессуют, превращая его в тонкую таблетку, которую погружают в прозрачную для инфракрасного излучения среду-держатель из хлорида натрия. (Хлорид натрия приходится исполь-

* Длину волны обычно указывают в ангстремах (Å), микрометрах (мкм) или нанометрах (нм); эти единицы связаны между собой соотношением 1 мкм = $= 10^3$ нм $= 10^4$ Å $= 10^{-4}$ см.

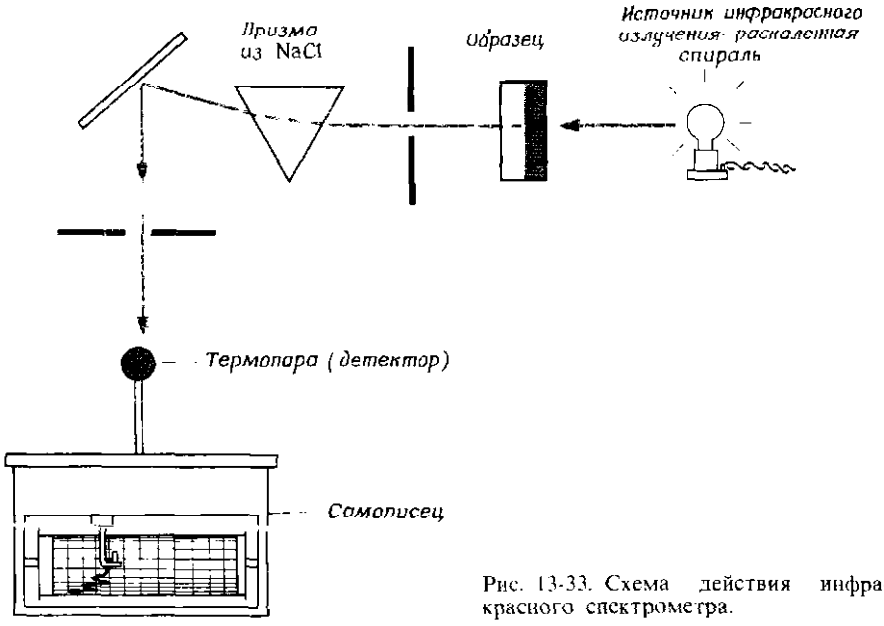


Рис. 13-33. Схема действия инфракрасного спектрометра.

зовать потому, что кварц или стекло непрозрачны для инфракрасного излучения.) Положение призмы, изготовленной тоже из хлорида натрия, а также ширина щелей спектрометра определяют длину волны излучения, детектируемого приемным устройством. Поглощение образцов излучения с различными длинами волн соответствует возбуждению молекул и их переходу с нижнего (обычно самого низшего) колебательного энергетического уровня на следующий более высокий колебательный уровень.

Поглощаемое излучение регистрируется по его длине волны, частоте или волновому числу. Поглощение излучения детектируется электронными приборами и записывается в виде графика. Сильное поглощение в узкой области частот проявляется в записанном спектре в виде острого «пика» или спектральной «линии». Пики поглощения не всегда оказываются узкими и острыми, потому что на каждый колебательный энергетический уровень накладывается целый ряд вращательных энергетических уровней (см. рис. 13-32); вследствие этого каждый колебательный переход в действительности представляет собой наложение друг на друга переходов между многими колебательно-вращательными уровнями.

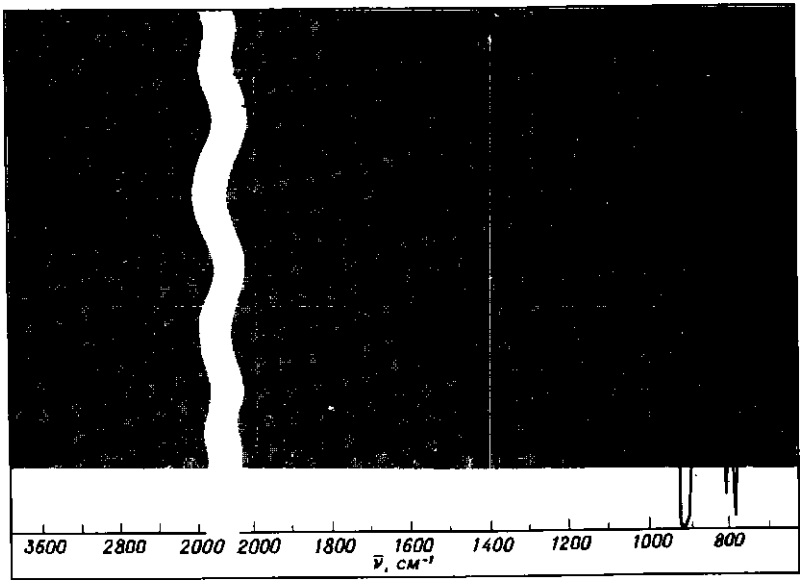
Различные частоты поглощаемого излучения соответствуют различным внутримолекулярным возбуждениям. Например, валентные колебания связей C=O (попеременные удлинения и сокращения длины) происходят в области длин волн ниже 6 мкм (от 1780 до 1850 $см^{-1}$), а аналогичные

Таблица 13-5

Положения некоторых полос ИК-спектра, характеристических для различных молекулярных групп

Связь	Группа	Тип колебания	$\bar{\nu}$, $см^{-1}$	λ, мкм
C–H	CH_2, CH_3	Валентное	3000–2900	3,3–3,4
C–H	≡C–H	Валентное	3300	3,0
C–H	Ароматическая (бензол)	Валентное	3030	3,3
C–H	$-CH_2-$	Деформационное	1465	6,8
C–H	–CH=CH– *(транс)*	Внеплоскостное деформационное	970–960	10,3–10,4
		Внутриплоскостное деформационное	1310–1295	7,6–7,7
C–H	–CH=CH *(цис)*	Внеплоскостное деформационное	~ 690	14,5
O–C	>C=O	Валентное	1850–1700	5,4–5,9
O–H	O–H[a] (спирты)	Валентное	3650–3590	2,7–2,8
O–H	Связанная водородной связью (спирты)	Валентное	3400–3200	3,0–3,1

[a] Относится к группе O–H, не связанной водородной связью с соседней молекулой. Водородная связь обсуждается в гл. 14.



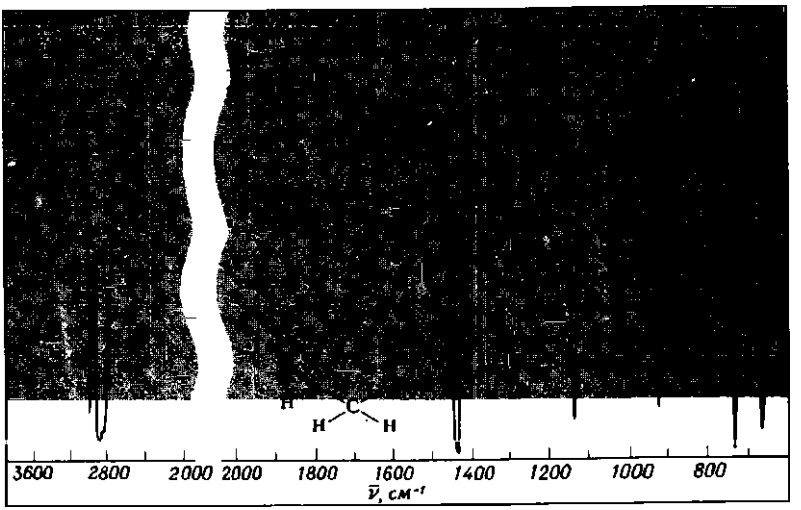


Рис. 13-34. Инфракрасные спектры тетрахлорэтилена (*а*) и циклогексена (*б*).

колебания связей C—H — в области между 3 и 4 мкм (от 2800 до 3000 $см^{-1}$). Пики поглощения в других областях инфракрасного (ИК) спектра соответствуют изменениям энергии, ассоциируемым с колебаниями других связей или со сложными внутримолекулярными колебаниями. В табл. 13-5 указаны волновые числа характеристических пиков в спектре ИК-поглощения для некоторых связей.

Инфракрасная спектроскопия играет важную роль в идентификации неизвестных веществ, благодаря тому что каждое химическое соединение имеет неповторимый ИК-спектр. На рис. 13-34 в качестве примера приведены ИК-спектры тетрахлорэтилена и циклогексена.

Не все молекулы поглощают инфракрасное излучение. В частности, молекулы с определенными свойствами симметрии, как, например, гомоядерные двухатомные молекулы, не поглощают инфракрасного излучения. В более сложных молекулах не все типы колебаний обязательно соответствуют поглощению инфракрасного излучения. Например, симметричные молекулы, как, скажем, этилен, $H_2C{=}CH_2$, не обнаруживают всех своих колебаний в инфракрасном спектре. Для того чтобы помочь исследованию колебаний таких молекул, часто используется **спектроскопия комбинационного рассеяния** (КР). Спектр КР возникает в результате облучения молекул светом (обычно в видимой области) известной длины волны. В современных спектрометрах КР в качестве источника света, облучающего образец, обычно используется лазерный пучок (рис. 13-35). Поглощение излучения измеряется косвенным путем. При облучении светом высокой энергии

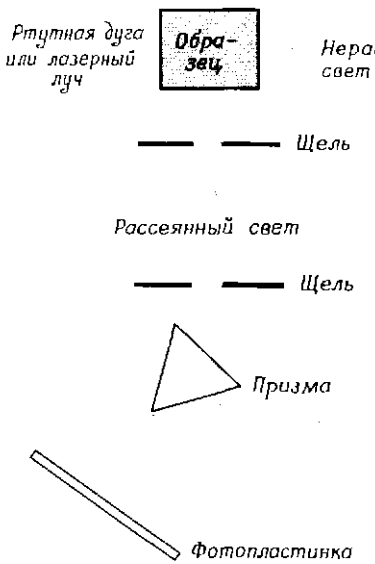


Рис. 13-35. Схема действия спектрометра комбинационного рассеяния.

молекулы могут добавлять к падающему на них свету или отнимать от него небольшие порции энергии, соответствующие энергии определенного молекулярного колебания. Падающий свет *рассеивается* молекулами, а не поглощается ими, и наблюдаемая длина волны рассеянного света отличается от длины волны падающего света. На рис. 13-36 показан спектр комбинационного рассеяния тетрахлорэтилена и циклогексена.

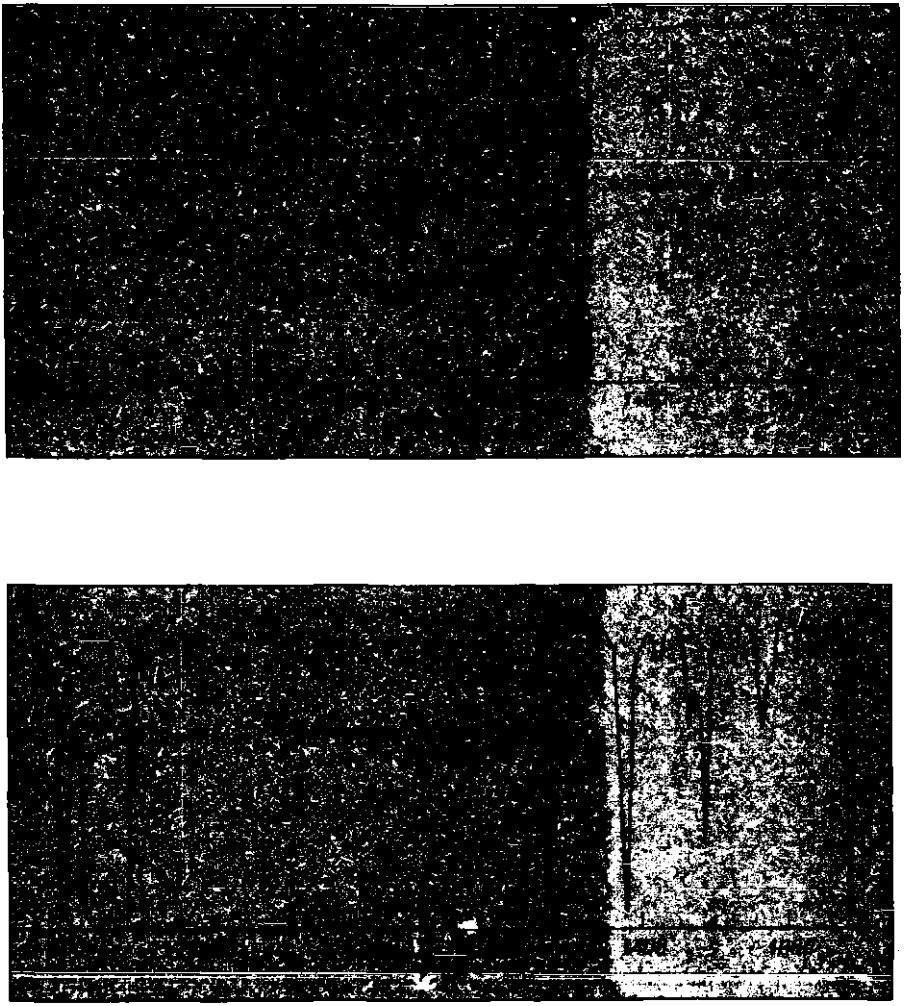


Рис. 13-36. Спектры комбинационного рассеяния (КР) тетрахлорэтилена (*а*) и циклогексена (*б*).

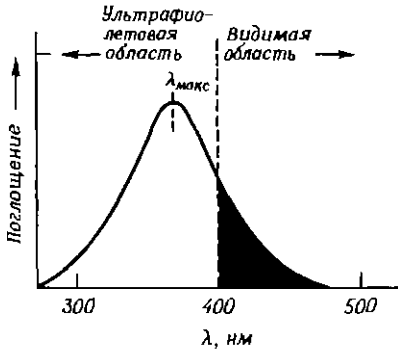


Рис. 13-37. Типичная полоса электронного спектра поглощения с $\lambda_{макс}$ в ближней ультрафиолетовой области.

Как было указано выше, электронные переходы соответствуют поглощению больших порций энергии, чем при поглощении, обусловленном колебательными или вращательными переходами. Электронные переходы обычно связаны с поглощением видимого и ультрафиолетового света. Подобно тому как колебательные «полосы» поглощения уширены в результате наложения многих колебательно-вращательных переходов, спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях также содержат широкие полосы, а не острые пики вследствие наложения многих электронно-колебательных переходов (рис. 13-37). Полосы электронного спектра поглощения характеризуются длиной волны максимума каждой из них, $\lambda_{макс}$.

На рис. 13-38 показана принципиальная схема спектрофотометра для видимой и ультрафиолетовой частей спектра. Положение призмы или дифракционной решетки, а также ширина щелей спектрофотометра опреде-

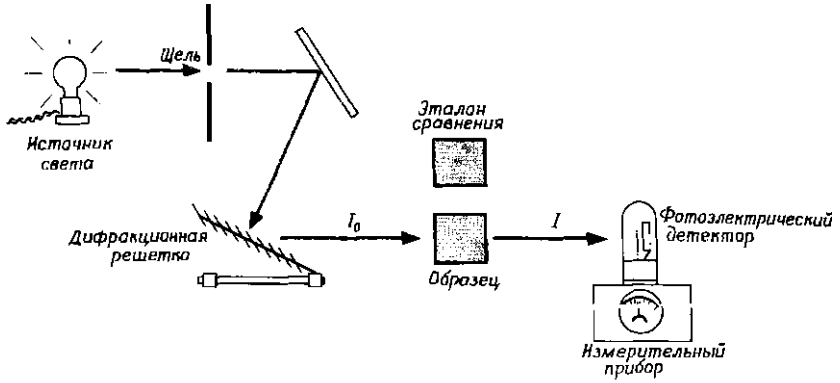
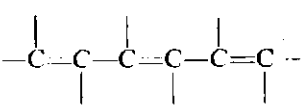


Рис. 13-38. Схема действия спектрофотометра для изучения спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях.

ляют интервал длин волн излучения, пропускаемого через образец исследуемого вещества. Образец обычно находится в растворе, и поглощение в нем сравнивают с поглощением эталона сравнения, содержащего чистый растворитель. Если интенсивность света, падающего на образец, обозначить I_0, а интенсивность пропущенного образцом света обозначить I, то поглощение света веществом количественно описывается *законом Беера*: $A = \varepsilon cl$, где $A = \lg(I_0/I)$, c – концентрация вещества в образце (в молях на литр) и l длина (в сантиметрах) пути светового пучка, проделанная им в образце. **Молярный коэффициент экстинкции** (погашения), ε, является характеристикой образца поглощающего вещества. Значения коэффициента экстинкции сильно отличаются при переходе от одного соединения к другому и от одного пика спектра поглощения к другому пику того же соединения. По величине коэффициента экстинкции для пика поглощения, отвечающего некоторому переходу, можно судить о том, в какой мере «разрешен» или «запрещен» этот электронный переход квантовомеханическими правилами отбора (так называют ограничения на изменение квантовых чисел при переходах). Поэтому экспериментальные значения величины ε нередко приносят большую пользу при отнесении того или иного пика поглощения к конкретному типу электронных переходов. Если величина ε заключена в интервале 10^3–10^5, то переход отвечает всем требованиям квантовомеханических правил отбора.

Возбуждение электрона со связывающей π-орбитали на разрыхляющую π*-орбиталь молекулы C_2H_4 обусловливает полосу поглощения с максимумом при 171 нм (58 500 $см^{-1}$). Этот π → π*-переход разрешен, потому что значение ε приблизительно равно 10^4. Ненасыщенные углеводороды типа этилена поглощают свет при больших длинах волн (меньших энергиях), чем насыщенные углеводороды. Например, насыщенный углеводород этан не обнаруживает сильного поглощения до 160 нм. Это означает, что в углеводородах разность энергий у σ-связывающих и σ*-разрыхляющих орбиталей больше, чем разность энергий между π-связывающей и π*-разрыхляющей орбиталями. По данной причине принято не обращать внимание на σ*-уровни ненасыщенных углеводородов, рассматривая только их π- и π*-уровни. На рис. 13-39 показаны пространственное расположение и относительные энергии π- и π*-орбиталей молекулы C_2H_4.

Если π-электронная система ненасыщенного углеводорода имеет большую протяженность (охватывает большее число 2*p*-орбиталей), чем в этилене, разность энергий между высшей занятой π-орбиталью и низшей вакантной π*-орбиталью становится меньше и поглощение энергии происходит при больших длинах волн. Такие протяженные π-электронные системы присущи сопряженным полиенам – соединениям, обычные структурные формулы которых содержат чередующиеся простые и двойные связи:



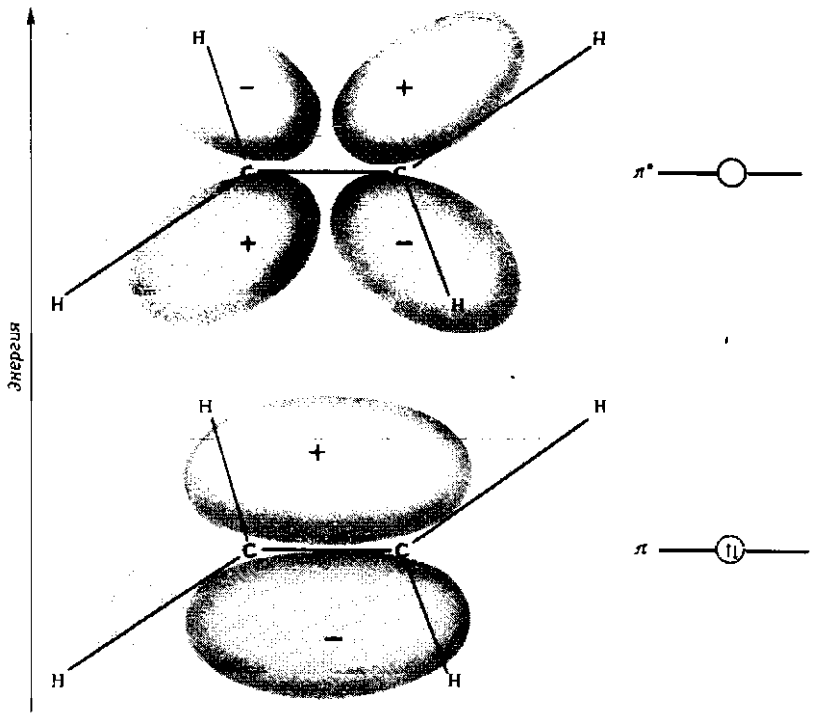


Рис. 13-39. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали в этилене, C_2H_4. π-Электронная конфигурация основного состояния этилена имеет вид $(\pi)^2$. Полоса поглощения с максимумом при 58 500 $см^{-1}$ в спектре этилена обусловлена электронным переходом $\pi \rightarrow \pi^*$.

Полиены, включающие 10 или более сопряженных двойных связей, поглощают видимый цвет и поэтому имеют окраску. Пигменты, ответственные за восприятие света человеческим глазом, содержат длинные, сопряженные полиеновые цепи; такие же свойства присущи некоторым растительным пигментам, например каротину, красящему веществу, содержащемуся в моркови.

Важным примером запрещенного перехода является возбуждение на π^*-орбиталь несвязывающего $2p$-электрона кислорода в молекулах, содержащих карбонильную группу (C=O). Это возбуждение принято называть $n \rightarrow \pi^*$-нереходом. Правила отбора, запрещающие этот переход, не являются вполне строгими, потому что в действительности для него все же наблюдается полоса поглощения. Но интенсивность такой полосы существенно уменьшена, так как она соответствует запрещенному переходу; в такой ситуации ε обычно принимает значения от 10^{-2} до 10^2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронное строение многоатомных молекул может быть объяснено образованием **локализованных** молекулярных орбиталей между каждой парой соседних атомов в молекуле. Для объяснения связи между центральным атомом молекулы (например, углерод в CH_4) и присоединенными к нему периферийными атомами (четыре атома водорода в CH_4) часто используют **гибридные орбитали**, из которых затем строят локализованные орбитали. Если к центральному атому присоединены четыре периферийных атома, для образования локализованных связывающих орбиталей используются четыре эквивалентных sp^3-гибрида (тетраэдрические гибридные орбитали); при наличии трех периферийных атомов центральный атом использует для образования связей с ними три своих эквивалентных sp^2-гибрида (плоские тригональные гибридные орбитали); при двух периферийных атомах центральный атом использует два эквивалентных sp-гибрида (линейные гибридные орбитали). Например, каждую связь С—Н в молекуле CH_4 можно представить как электронную пару на локализованной связывающей молекулярной орбитали, образованной sp^3-гибридами атома углерода и 1s-орбиталями атомов водорода [схема связи (sp^3 + + 1s)].

Некоторые молекулы содержат одну или несколько **мостиковых связей**; примером является диборан, B_2H_6, в котором имеются трехцентровые двухэлектронные связи В···Н—В.

Молекулы типа NH_3 или H_2O могут быть описаны с использованием представлений о локализованных молекулярных орбиталях. Например, в NH_3 имеются три связывающие электронные пары на трех локализованных орбиталях тина (sp^3 + 1s), а также неподеленная пара электронов на оставшейся гибридной sp^3-орбитали.

В насыщенных углеводородах каждый атом углерода использует четыре sp^3-гибрида для связывания с четырьмя группами, расположенными вокруг него в тетраэдрической конфигурации; в **ненасыщенных углеводородах** имеются по крайней мере два атома углеводорода в состоянии sp^2- или sp-гибридизации, которые поэтому не используют всех своих валентных возможностей (присоединяют к себе меньше четырех групп).

Молекулы типа бензола, C_6H_6, содержащие много связанных между собой ненасыщенных углеродных атомов, поддаются лучшему описанию при помощи **делокализованных** π-орбиталей, которые конструируются из 2p-орбиталей на связанных друг с другом sp^2-гибридизованных атомах углерода. Электроны на этих делокализованных π-молекулярных орбиталях не образуют обычных двухатомных связей; скорее они распределены по всей молекуле.

Многоатомные молекулы могут быть полярными или неполярными. Удобно приписывать каждой связи в молекуле свой дипольный момент; суммированием этих индивидуальных **диполей связей** можно получить результирующий молекулярный диполь, однако диполи связей могут взаимно компенсироваться и тогда результирующий дипольный момент моле-

кулы оказывается равным нулю. Все зависит от молекулярной геометрии: в молекуле H_2O, имеющей изогнутую структуру, оба диполя связей $H^{\delta+} - O^{\delta-}$ складываются и дают результирующий дипольный момент. Поэтому молекула воды оказывается полярной. Однако в линейной молекуле CO_2 отдельные диполи связей $C^{\delta+} - O^{\delta-}$ взаимно компенсируются и дают результирующий нулевой дипольный момент. Молекула CO_2 является примером **симметричной неполярной молекулы**.

Молекулы имеют **электронные энергетические уровни, колебательные энергетические уровни** и **вращательные энергетические уровни**. Переходы между вращательными уровнями попадают в микроволновую область спектра; переходы между колебательными уровнями – в инфракрасную область, а переходы между электронными уровнями – в видимую и ультрафиолетовую области спектра. **Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния** используются для наблюдения внутримолекулярных **колебательных переходов**. Поглощение света молекулами в видимой и ультрафиолетовой частях спектра обусловлено **электронными переходами**. График зависимости интенсивности этого поглощения от длины волны света называется **спектром поглощения**.

1. Что представляют собой локализованные и делокализованные молекулярные орбитали?
2. Как используются гибридные *sp*-орбитали для описания химической связи в BeH_2?
3. Что представляют собой мостиковые связи? Почему представления о них приходится привлекать для объяснения связи в молекуле диборана, B_2H_6?
4. Что происходит с третьей *p*-орбиталью при sp^2-гибридизации?
5. Почему неправильно объяснение связи в молекуле аммиака на основе представления о тригональной sp^2-гибридизации?
6. Что представляет собой теория локализованных связей по схеме ($sp^3 + 1s$) и как ее можно использовать для предсказания строения молекул H_2O и NH_3? Почему эта теория дает менее точные разультаты для молекулы H_2S, чем для молекулы H_2O?
7. Как образуется вторая связь в двойной связи C=C у молекулы этилена?
8. Почему наличие двойной связи в молекуле этилена делает ее плоской? Что произошло бы при скручивании этой молекулы вокруг связи C=C?
9. Почему модель sp^3-гибридизации для этилена менее правильна, чем модель sp^2-гибридизации?
10. Какие экспериментальные данные убеждают в неправильности объяснения связи в бензоле при помощи структуры Кекуле?
11. Каково соотношение между числом узлов у волновых функций бензола и их энергией?

12. Почему молекула CCl_4 неполярная, а CH_3Cl – полярная?
13. Что представляет собой диполь связи?
14. Какой изомер 1,2-дихлорэтилена полярный?
15. Почему *пара*-дихлорбензол – неполярное соединение?
16. Переходы какого типа наблюдаются методом инфракрасной спектроскопии?
17. Переходы какого типа наблюдаются при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния?
18. Переходы какого типа обусловливают поглощение света в видимой и ультрафиолетовой частях спектра?
19. Почему насыщенные углеводороды поглощают свет с более высокой энергией, чем этилен?
20. Какова природа запрещенного электронного перехода в H_2CO?

ЗАДАЧИ

Тип гибридизации и молекулярные свойства

1. Какова гибридизация валентных орбиталей Ge в GeH_4?
2. Укажите надлежащую гибридизацию валентных орбиталей центрального атома и предскажите форму и полярность каждой из следующих молекул: а) CS_2; б) CBr_4; в) PF_3; г) H_2Te; д) SiH_4; е) SF_2; ж) BF_3; з) OF_2.
3. Укажите гибридизацию центрального атома и предскажите молекулярную геометрию CH_3^+.
4. Какова геометрия связей вокруг каждого атома углерода в молекуле уксусной кислоты, $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$? Какова гибридизация атома углерода в группе $-CH_3$? В группе $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$? Какая из углерод-кислородных связей в молекуле уксусной кислоты длиннее?
5. Укажите гибридизацию центрального атома углерода в ацетоне

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

6. Какова гибридизация центрального атома углерода в ацетонитриле, $CH_3C{\equiv}N$?

Локализованные молекулярные орбитали

7. Для молекул и ионов CO_2, NO_2^+, NO_2, NO_2^- и SO_2:
   а) изобразите локализованные молекулярные орбитали и дайте на этой основе описание электронного строения;
   б) предскажите молекулярную форму и укажите, какие нейтральные молекулы полярны;

в) предскажите число неспаренных электронов в каждой молекуле;
г) предскажите валентные углы в NO_2^+ и NO_2^-;
д) предскажите относительные длины связей N—O в ряду NO_2^+, NO_2 и NO_2^-.

8. Изобразите локализованные молекулярные орбитали для молекулы N_3. Сколько в ней неспаренных электронов? Полярна ли эта молекула? Предскажите относительные длины связей N—N в молекулах N_2 и N_3.
9. Дайте описание электронного строения иона гидроксония, H_3O^+, в рамках модели локализованных орбиталей.
10. Каково молекулярное строение боразина, $(BHNH)_3$? Попытайтесь описать его электронную структуру в рамках модели локализованных орбиталей.
11. Дайте в рамках модели локализованных орбиталей описание σ- и π-связей в молекуле озона, O_3. Какова гибридизация центрального атома кислорода в O_3? Сколько π-связей имеется между каждой парой атомов кислорода?
12. Дайте описание электронного строения ионов NO_3^-, NCO^- и CNO^-, включая π-связи, в рамках модели локализованных орбиталей.
13. Аллил-катион имеет формулу $C_3H_5^+$. Какова его структура? Дайте описание электронного строения этого катиона в рамках модели локализованных орбиталей. Проделайте все то же самое для аллил-радикала (C_3H_5) и для аллил-аниона ($C_3H_5^-$).
14. Дайте описание электронного строения метилфторида, CH_3F, в рамках модели локализованных орбиталей. Предскажите величину валентного угла H—C—F в этой молекуле.
15. Опишите электронное строение амидного иона, NH_2^-, в рамках модели локализованных орбиталей. Имеет ли ион NH_2^- линейную или изогнутую структуру?
16. Опишите электронную структуру гидразина, N_2H_4, в рамках модели локализованных орбиталей. Является ли молекула N_2H_4 плоской? Двойная или простая связь соединяет два атома азота в этой молекуле?

Дипольные моменты

17. Имеет ли, по-вашему, молекула COS больший дипольный момент, чем CS_2, или наоборот? Объясните ответ.
18. Какая из молекул, CS_2 или H_2S, должна иметь больший дипольный момент? Объясните ответ.
19. Дипольный момент молекулы H_2O равен 1,85 Д, а у молекулы F_2O он равен всего 0,297 Д, хотя валентные углы в обоих молекулах приблизительно одинаковы. Объясните причину того, что дипольный момент F_2O намного меньше, чем у H_2O.
20. Попытайтесь на основе рассмотрения электронного строения указанных ниже молекул в рамках модели локализованных орбиталей

объяснить значения их дипольных моментов: NH_3 $\mu = 1{,}47$ Д; PH_3 $\mu = 0{,}55$ Д; NF_3 $\mu = 0{,}23$ Д.

21. Почему дипольный момент у молекулы H_2Se меньше, чем у H_2O?

Энергии ионизации

22. Какая из молекул, этилен или этан, должна иметь большую энергию ионизации? Объясните ответ.
23. Предскажите относительные энергии ионизации этилена и ацетилена.

Электронная спектроскопия

24. Формальдегид, H_2CO, обнаруживает в ультрафиолетовой части спектра полосу сильного электронного поглощения, которую можно отнести к переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ (см. обсуждение этилена в разд. 13-6). Кроме того, в спектре H_2CO и всех органических соединений, содержащих карбонильную группу (C=O), обнаруживается еще слабая полоса поглощения с большей длиной волны (в области 270–300 нм). Дайте описание электронного строения и молекулярных орбиталей H_2CO и предложите объяснение и отнесение длинноволновой полосы в его спектре поглощения.
25. Будет ли бензол поглощать свет при большей или меньшей энергии, чем этилен? Объясните ответ.
26. Одноэлектронное окисление бензола дает катион-радикал бензола, $C_6H_6^+$. Какова π-орбитальная конфигурация $C_6H_6^+$? Происходит ли поглощение света, связанное с электронными переходами, в $C_6H_6^+$ при большей или меньшей энергии, чем у бензола? Объясните ответ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Картмелл Э., Фоулз Г. В. А.*, Валентность и строение молекул. Пер. с англ.–М.: Химия, 1979.
2. *Коулсон Ч.*, Валентность. Пер. с англ.–М.: Мир, 1965.
3. *Gray H. B.*, Chemical Bonds, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1973.
4. *Грей Г. Б.*, Электроны и химическая связь. Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
5. *Karplus M., Porter R. W.*, Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1970.
6. *Pauling L.*, The Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1967. [Есть перевод 1-го издания: *Полинг Л.*, Природа химической связи. Пер. с англ.–М.: Госхимиздат, 1947.]
7. *Пиментел Г., Спратли Р.*, Как квантовая механика объясняет химическую связь. Пер с англ.–М.: Мир, 1973.

ГЛАВА

14

Представьте себе двести замечательных скрипачей, играющих одну и ту же пьесу на прекрасно настроенных инструментах, но не в унисон. Результат будет не из приятных, и даже человек с хорошим слухом не поймет, что они играют. Аналогичную музыку издают молекулы газов, жидкостей и обычных твердых тел... В отличие от этого кристалл подобен оркестру, руководимому блестящим дирижером; за движениями дирижера следят глаза всех музыкантов, и все смычки повинуются каждому мановению его руки... Для меня музыка физических законов звучит самым полным и сильным аккордом именно в области науки о кристаллах.

В. Фогт

Важнейшие понятия

14-1. Кристаллы элементарных веществ. Ковалентные каркасные и металлические кристаллы.
14-2. Ионные кристаллы.
14-3. Молекулярные кристаллы и жидкости. Вандерваальсовы силы: вандерваальсово отталкивание и лондоновское притяжение. Диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь и ион-дипольные взаимодействия.
14-4. Металлическая связь. Электронный газ, электронные зоны и электропроводность.

14-5. Ковалентные каркасные кристаллы. Диэлектрики (изоляторы). Запрещенная зона, или межзонная щель. Полупроводники.
14-6. Силикатные минералы. Кремнекислородные тетраэдры. Цепные структуры и листовые структуры. Трехмерные каркасные силикаты.

После того как было рассказано о химической связи между небольшим числом атомов, объединенных в молекулы, можно перейти к рассмотрению связи в твердых и жидких веществах. Простая, но очень плодотворная теория электрических свойств кристаллов рассматривает весь кристалл как одну большую молекулу, по всему объему которой простираются делокализованные молекулярные орбитали. Она называется **зонной теорией** металлов и диэлектриков (изоляторов).

Как объясняется устойчивость твердых веществ, построенных из отдельных молекул? Почему Br_2, I_2 и все органические вещества не являются газами при комнатной температуре? Какие силы удерживают молекулы углеводородов, входящих в состав бензина, в жидком состоянии? Чем объяснить существование кристаллов сахара, если между его молекулами нет ни ковалентных, ни ионных связей? Устойчивость молекулярных кристаллов становится понятной, если разобраться в природе слабых сил, называемых *вандерваальсовым взаимодействием* и *водородными связями*.

Для объяснения межатомных и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, жидкостях и газах достаточно ознакомиться с пятью типами химической связи: ковалентной связью в неметаллах, металлической связью, ионной связью, водородной связью и вандерваальсовым взаимодействием. Каждый из этих типов связи определяет ту или иную прочность взаимодействия между атомами. Рассмотрим их подробнее.

[illegible] твердых веществ

Твердые тела, построенные из индивидуальных молекул, удерживаемых вместе силами слабого притяжения, называют **молекулярными кристаллами**. Благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) при очень низких температурах существуют в виде молекулярных кристаллов, которые связаны слабыми межатомными силами. Например, Ar замерзает при $-189°C$, образуя плотноупакованную кристаллическую структуру, показанную на рис. 14-1. К числу элементарных веществ, которые кристаллизуются с образованием молекулярных твердых тел, относятся галогены, например Br_2 замерзает при $-7°C$ с образованием кристаллической структуры, показанной на рис. 14-2.

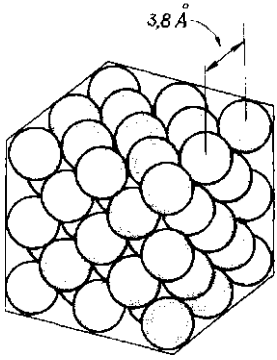


Рис. 14-1. Структура кристаллического аргона. Каждая сфера изображает отдельный атом Ar. Атомы Ar образуют кубическую плотноупакованную структуру (рис. 14-7) с расстоянием 3,8 Å между центрами атомов.

Атомы элементов группы VIA, например кислорода или серы, с валентной электронной конфигурацией s^2p^4 имеют в валентной оболочке две вакансии и, следовательно, образуют друг с другом по две двухэлектронные связи. При нормальных температуре и давлении наиболее устойчивой формой элементарного кислорода являются двухатомные молекулы, тогда как сера в этих условиях существует в виде твердого вещества, две главные аллотропные модификации* которого состоят из дискретных циклов S_8 (рис. 14-3). Сера имеет еще две другие аллотропные модификации, одна из которых состоит из циклов S_6, а другая содержит спиральные цепи из атомов S.

Атомы элементов группы VA с валентной электронной конфигурацией s^2p^3 имеют в валентной оболочке три вакансии и поэтому должны обра-

* Аллотропные модификации элемента характеризуются различной межатомной структурой и обладают различными физическими и химическими свойствами.

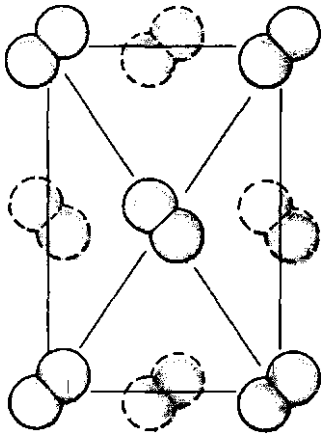


Рис. 14-2. Структура кристаллического брома, Br_2. Сферы, изображенные сплошными линиями, относятся к одному слою упакованных молекул, а сферы, изображенные штриховыми линиями, относятся к более глубокому слою. Для наглядности размер молекул уменьшен; на самом деле они соприкасаются друг с другом в пределах одного слоя, а слои налагаются один на другой.

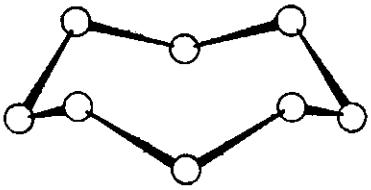


Рис. 14-3. Циклические молекулы из восьми атомов, образующие кристаллическую серу.

зовывать друг с другом по три двухэлектронные связи. Наиболее устойчивой формой элементарного азота являются двухатомные молекулы, однако у фосфора существует белая аллотропная модификация, кристаллы которой содержат дискретные тетраэдрические молекулы P_4 (рис. 14-4).

Обратимся теперь к элементам группы IVA – углероду и кремнию,— атомы которых обладают валентной электронной конфигурацией s^2p^2, включающей два неспаренных электрона. Можно было бы ожидать, что они образуют всего по две двухэлектронные связи на атом, как в двухатомных молекулах

$$:C{=}C: \qquad :Si{=}Si:$$

Однако молекула C_2 имеет избыточные орбитали и недостаточное для их заполнения число электронов, поскольку вокруг каждого ее атома недостает электронов для завершения октета. Каждый атом углерода обладает тенденцией к образованию четырех двухэлектронных связей, как это видно на примере двух его основных аллотропных модификаций – алмаза и графита (рис. 14-5). По аналогичной причине Si_2 также является электронно-дефицитной системой, которая не существует в виде индивидуальных молекул в кристаллическом кремнии. Структура кристаллического кремния скорее напоминает структуру алмаза (рис. 14-5,*а*).

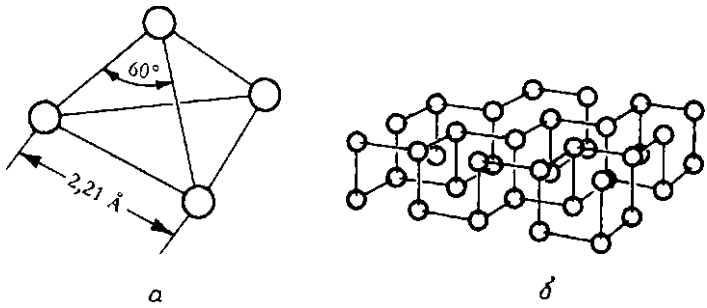
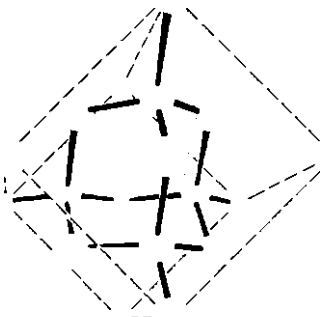
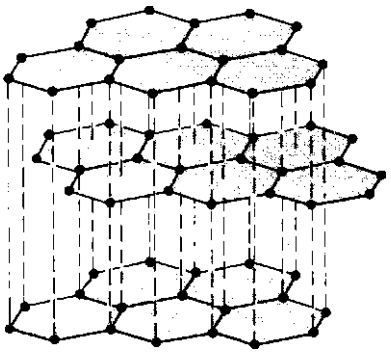


Рис. 14-4. Структура двух аллотропных форм кристаллического фосфора.
а – белый фосфор, состоит из дискретных молекул P_4; *б* – черный фосфор, обладающий большей устойчивостью, имеет бесконечную каркасную структуру.



а



б

Рис. 14-5. Кристаллические формы углерода.
а – структура алмаза. Координационное число углерода в алмазе равно 4. Каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя равноудаленными атомами. Длина связи С—С равна 1,54 Å;
б структура графита. Эта форма углерода обладает большей устойчивостью. В пределах каждого слоя атомы углерода связаны между собой прочными связями, а между отдельными слоями осуществляется гораздо более слабая связь.

Алмаз и графит называют **ковалентными каркасными кристаллами,** потому что они состоят из бесконечных цепочек атомов, связанных друг с другом ковалентными связями, и в них нельзя различить дискретных молекул. В сущности, любой кусок ковалентного каркасного кристалла можно рассматривать как гигантскую молекулу, атомы которой связаны между собой ковалентными связями. Каркасные ковалентные кристаллы, как правило, плохие проводники тепла и электрического тока. Сильные ковалентные связи между соседними атомами, пронизывающие, как каркас, всю структуру кристалла, придают таким твердым веществам большую прочность и обусловливают высокую температуру плавления. Алмаз сублимирует (не плавится, а сразу возгоняется в паровую фазу) при температурах выше 3500°С. Некоторые из самых твердых известных нам веществ относятся к ковалентным каркасным кристаллам.

Единственным элементом группы IIIA с неметаллическими свойствами является бор, атомы которого имеют валентную конфигурацию $2s^2 2p^1$. У элементарного бора существуют три основные аллотропные модификации, у каждой из них каркасная структура построена из групп B_{12}. Такая элементарная ячейка B_{12} имеет икосаэдрическую форму, изображенную на рис. 14-6. В различных аллотропных модификациях бора икосаэдры B_{12} связаны между собой по-разному, но во всех трех случаях связи между индивидуальными икосаэдрами слабее, чем связи в пределах одного икосаэдра, где каждый атом связан с пятью другими.

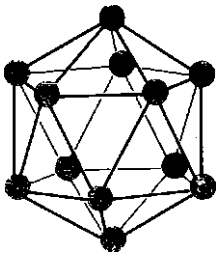


Рис. 14-6. Структура икосаэдрической элементарной ячейки бора, B_{12}. В различных аллотропных формах кристаллического бора такие ячейки соединены друг с другом различными способами.

Атомы металлических элементов, как правило, имеют меньше валентных электронов, чем доступных для заселения орбиталей, другими словами, эти атомы являются электронно-дефицитными. Поэтому такие атомы имеют тенденцию обобществлять электронную плотность с несколькими другими атомами, осуществляя этим способом свои максимальные валентные возможности. В большинстве металлов каждый атом окружен по крайней мере восемью «ближайшими соседями», образующими одну из трех распространенных структур, которые показаны на рис. 14-7. В гексагональной плотноупакованной и кубической плотноупакованной структурах каждая сфера (атом) соприкасается с 12 другими сферами, 6 из которых находятся в общей плоскости с данным атомом и еще 3 сверху и 3 снизу от нее. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что приблизительно две трети всех металлов кристаллизуются в одной из этих двух структур. Большая часть металлов из оставшейся трети кристаллизуется с образованием объемно-центрированной кубической структуры, где каждый атом окружен лишь восемью ближайшими соседями.

Литий и натрий с валентной электронной конфигурацией s^1 обладают объемно-центрированной кубической структурой (рис. 14-7,*а*). Бериллий и магний с конфигурацией s^2 кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную структуру (рис. 14-7,*б*). Алюминий с конфигурацией s^2p^1 имеет кубическую плотноупакованную структуру (рис. 14-7,*в*).

В периодической таблице, показанной на рис. 14-8, кристаллы элементарных веществ подразделяются на металлические, ковалентные каркасные и молекулярные. В табл. 14-1 устанавливается зависимость между координационным числом атомов в кристалле и структурой элементарных твердых веществ. Большинство элементов кристаллизуются с образованием какой-либо металлической структуры, в которой каждый атом имеет высокое координационное число. К металлам отнесены и такие элементы, как олово и висмут, кристаллизующиеся в структуры со сравнительно низким атомным координационным числом, но все же обладающие ярко выраженными металлическими свойствами. Светлоокрашенная область периодической таблицы включает элементы со свойствами, промежуточными между металлами и неметаллами. Хотя германий кристаллизуется в алмазоподобную структуру, в которой координационное число каждого атома равно только 4, по некоторым из своих свойств он напоминает металлы.

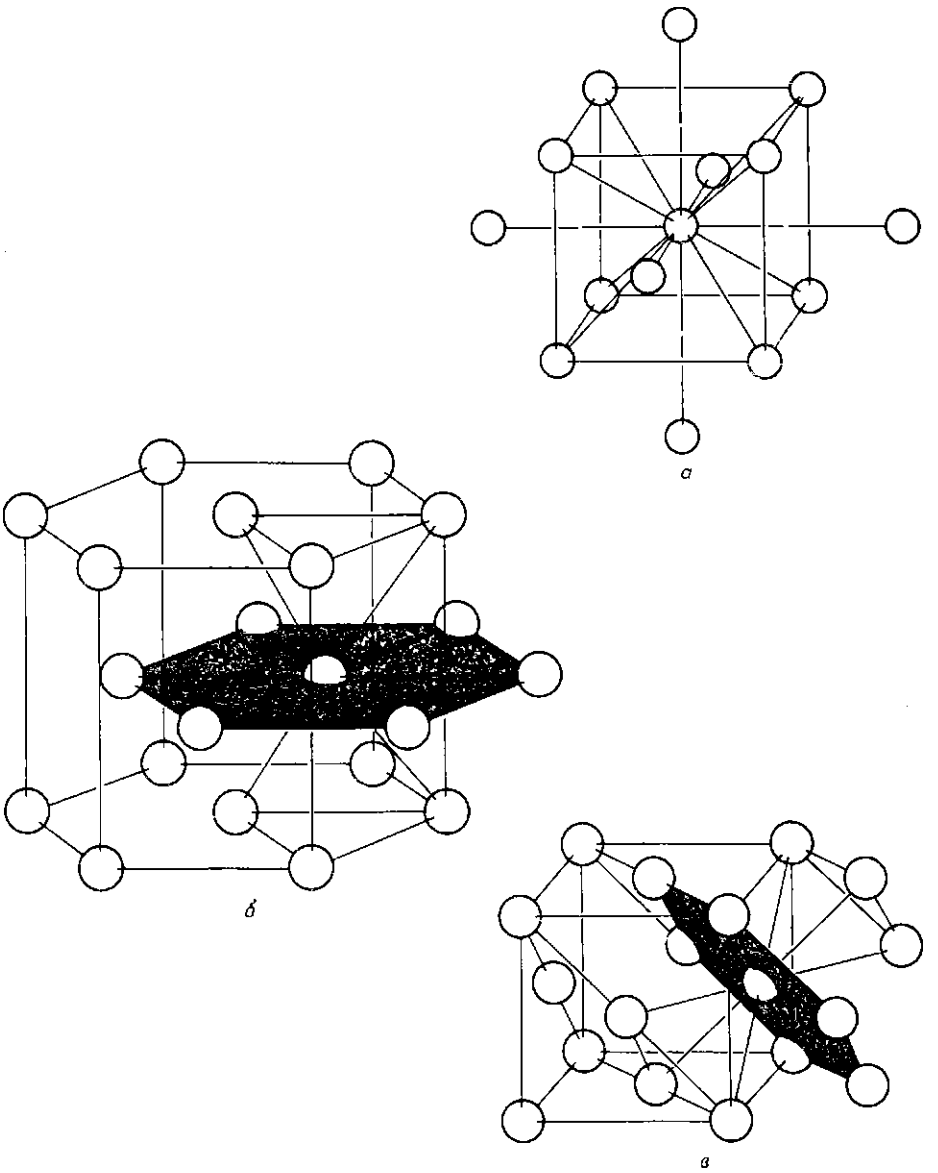


Рис. 14-7. Наиболее распространенные кристаллические структуры металлов.
а – объемно-центрированная кубическая структура (Na, V и Ba); *б* – гексагональная плотноупакованная структура (Mg, Ir и Cd); *в* – кубическая плотноупакованная, или гранецентрированная кубическая, структура (Al, Cu и Au).

Таблица 14-1

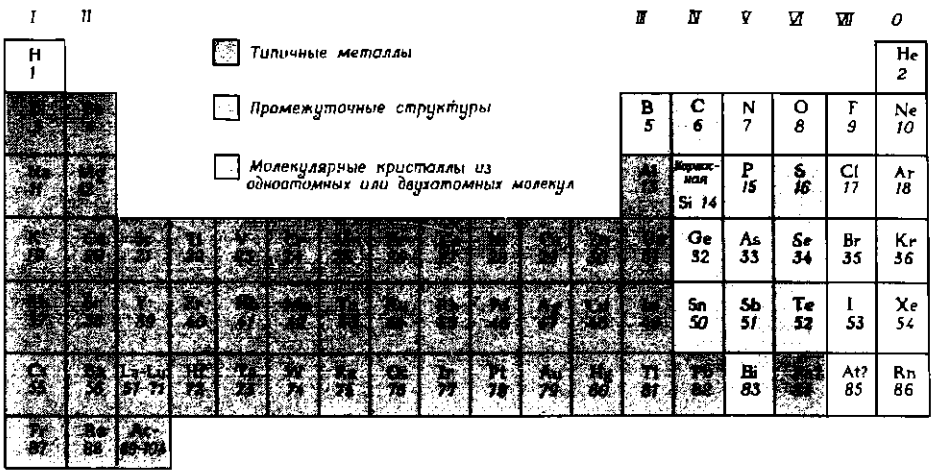
Зависимость между координационным числом и структурой в кристаллах элементарных веществ

Координационное число (число связей)	Тип кристаллической структуры и ее характерные свойства
0	Атомные кристаллы, низкие температуры плавления и кипения
1	Молекулярные кристаллы из двухатомных молекул, низкие температуры плавления и кипения
2	Молекулярные кристаллы из кольцевых или цепных молекул. Металлический характер проявляется сильнее у кристаллов из цепных молекул
3	Молекулярные кристаллы из тетраэдрических молекул типа P_4 или из листовых структур. Металлический характер проявляется сильнее у кристаллов с листовыми структурами
4	Неметаллические кристаллы с каркасными ковалентными связями
5	Кристалл бора, состоящий из икосаэдров B_{12}
6 и более	Кристаллы с металлической упаковкой

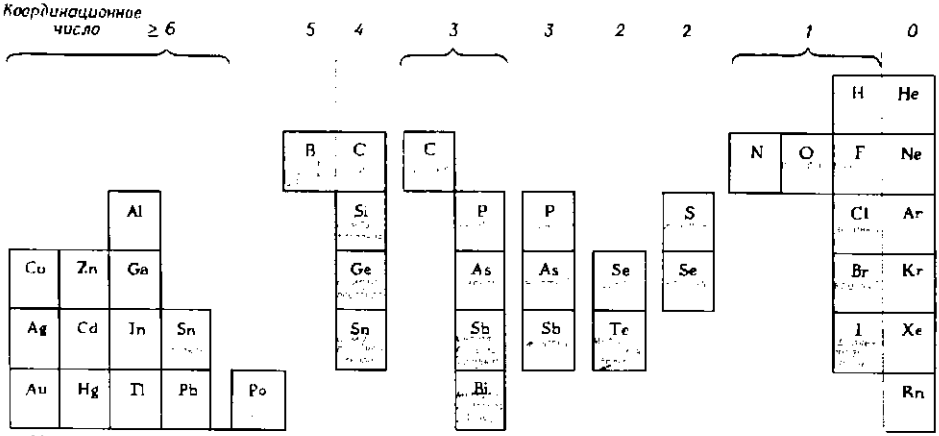
Это сходство с металлами указывает, что валентные электроны в германии не связаны с атомами столь прочно, как можно было бы ожидать для настоящего ковалентного каркасного кристалла. Мышьяк, сурьма и селен существуют в одних модификациях в виде молекулярных кристаллов, а в других модификациях – в виде металлических кристаллов, хотя атомы в их «металлических» структурах имеют относительно низкие координационные числа. Известно, что теллур кристаллизуется в металлическую структуру, но довольно вероятно, что он может также существовать в виде молекулярного кристалла. Положение астата в периодической таблице заставляет предположить наличие у него промежуточных свойств, однако этот элемент еще не исследован подробно.

14-2. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы состоят из бесконечных рядов чередующихся положительных и отрицательных ионов, удерживаемых вместе электростатическими силами. Эти силы ничем не отличаются от тех, которые обеспечивают устойчивость молекулы NaCl в паровой фазе. В твердом NaCl ионы Na^+ и Cl^- расположены таким образом, чтобы между ними обеспечивалось *максимальное электростатическое притяжение*, и это обусловливает кристаллическую структуру, показанную на рис. 14-9. В кристалле NaCl каждый ион Na^+ имеет координационное число 6 и каждый ион Cl^- точно так же окружен шестью ионами Na^+. Ионные связи обладают боль-



а



б

Рис. 14-8. Кристаллические структуры химических элементов.
а – общие закономерности в типах химической связи у элементов в кристаллическом состоянии; *б* – типы химической связи в различных участках периодической системы.

Структура неметаллических элементов определяется их координационным числом, равным 8, минус номер группы элемента, за исключением случаев образования кратных связей (например, в графите, N_2 и O_2, табл. 14-1).

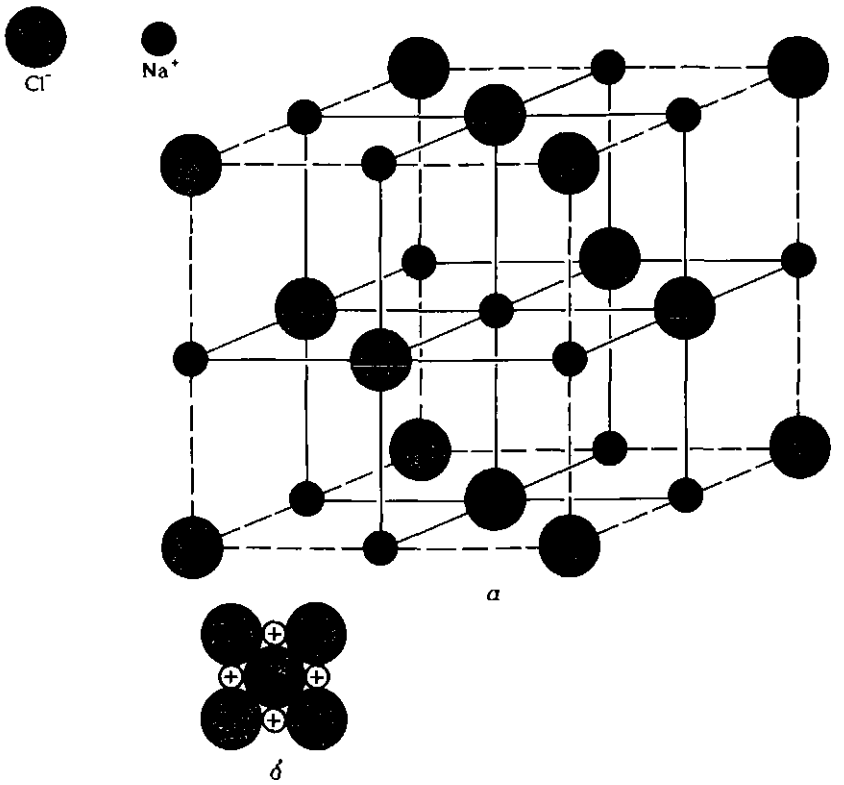
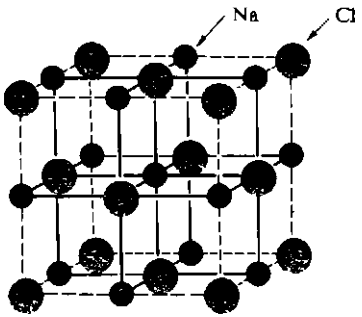


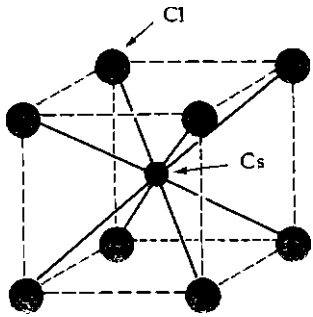
Рис. 14-9. Ионная кристаллическая структура NaCl. *а* – объемное изображение; *б* – сечение кристалла NaCl в атомной плоскости.

шой прочностью, и поэтому для разрушения кристаллической структуры при переходе ионного кристалла в жидкость и из жидкости в пар требуется затратить большую энергию. Вследствие этого ионные соединения имеют высокие температуры плавления и кипения.

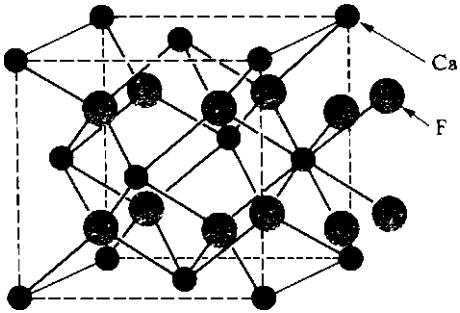
На рис. 14-10 показаны кристаллические структуры нескольких типов ионных кристаллов. Хлорид цезия кристаллизуется в структуру, в которой и катион, и анион имеют координационное число 8. Сульфид цинка образует кристаллы в одной из двух структур – так называемой *структуре цинковой обманки* и *структуре вюртцита*, в которых у катиона и аниона координационное число 4. Фторид кальция кристаллизуется в так называемой структуре *флюорита*, где катион имеет координационное число 8 (каждый ион кальция окружен восемью фторид-ионами), а анион – 4. Одной из кристаллических форм диоксида титана является структура *рутила*, в которой координационные числа для катиона и аниона равны соответственно 6 и 3.



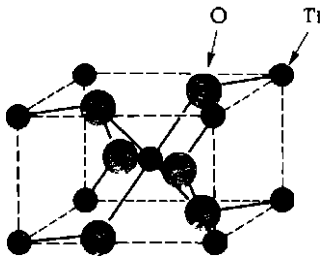
NaCl



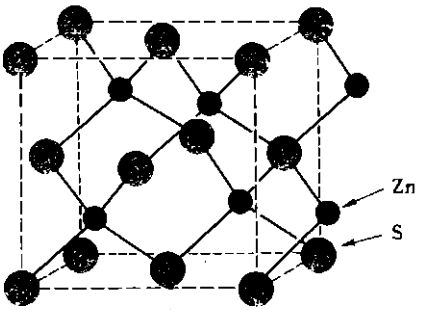
CsCl



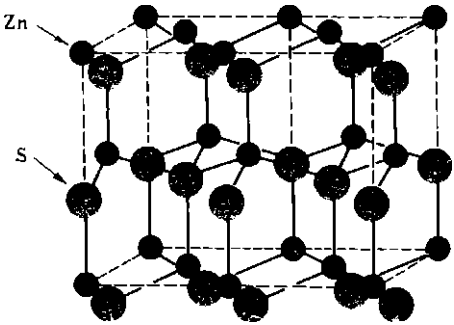
Флюорит (CaF_2)



Рутил (TiO_2)



Цинковая обманка
(кубический ZnS)



Вюртцит
(гексагональный ZnS)

Рис. 14-10. Некоторые распространенные структурные типы ионных кристаллов.

14.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ

Многие молекулы, например H_2, N_2, O_2 и F_2, образуют молекулярные кристаллы, потому что все валентные орбитали входящих в них атомов использованы для построения *внутримолекулярных* связей либо заняты несвязывающими электронами. Вследствие этого межмолекулярные связи, удерживающие молекулы вместе в кристаллах, оказываются намного слабее, чем внутримолекулярные связи в отдельных молекулах. Слабые силы, обусловливающие межмолекулярную связь, называются **вандерваальсовыми силами** по имени впервые изучавшего их голландского ученого Я. Ван-дер-Ваальса.

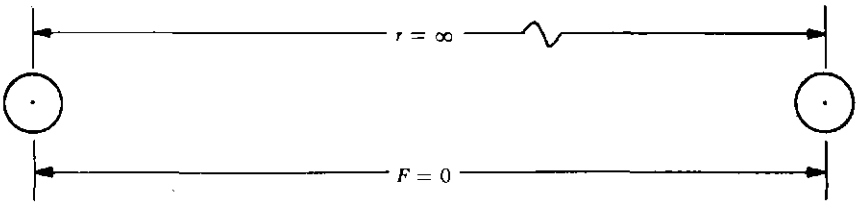
Вандерваальсовы силы

Существуют две основные разновидности вандерваальсовых сил. На коротких межмолекулярных расстояниях наиболее важное значение имеет отталкивание между заполненными орбиталями атомов соседних молекул. Это отталкивание электронных пар схематически иллюстрируется на рис. 14-11. Для описания энергии межмолекулярного отталкивания часто используется следующее аналитическое выражение:

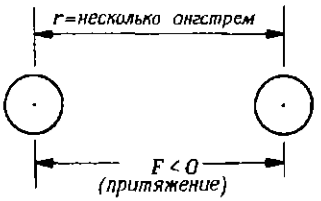
$$\text{Энергия вандерваальсова отталкивания} = be^{-ar} \qquad (14\text{-}1)$$

где b и a – параметры, которые зависят от свойств двух взаимодействующих атомов. Отметим, что энергия отталкивания быстро уменьшается при возрастании межатомного расстояния r и при больших r становится очень малой величиной.

Второй разновидностью вандерваальсовых межмолекулярных сил является притяжение, обусловленное такой синхронизацией движения электронов на заполненных орбиталях взаимодействующих атомов, при которой они по возможности избегают друг друга. Например, как показано на рис. 14-12, электроны на орбиталях атомов, принадлежащих взаимодействующим молекулам, могут синхронизировать свое движение таким образом, что в результате возникает притяжение между мгновенными диполями и индуцированными ими диполями. Если в некоторый момент времени атом, изображенный на рис. 14-12 слева, имеет большую электронную плотность слева (как и показано на рисунке), то этот атом превращается в крошечный диполь с отрицательно заряженным левым концом и положительно заряженным правым концом. Положительно заряженный конец притягивает к себе электроны атома, изображенного на рис. 14-12 справа, и превращает его в диполь с аналогичной ориентацией. В результате между двумя атомами возникает притяжение, потому что положительно заряженный конец левого атома и отрицательно заряженный конец правого атома сближены. Аналогичные флюктуации электронной плотности правого атома индуцируют мгновенный диполь, или асимметрию электронной плотности, на левом атоме. Флюктуации электронных плотностей происходят непрерывно, а их результирующим эффектом является очень слабое, но важное по своему значению притяжение между



а



б

в

Рис. 14-11. Отталкивание электронов на заполненных орбиталях.
а – очень большое расстояние между двумя атомами или молекулами; частицы ведут себя как нейтральные: они не притягиваются и не отталкиваются; сила взаимодействия между ними равна нулю; *б* небольшое расстояние между двумя атомами или молекулами; частицы еще недостаточно сближаются, чтобы между ними возникло сильное отталкивание, однако они притягиваются друг к другу (рис. 14-12) вследствие деформации их электронных плотностей; *в* очень малое расстояние между двумя атомами или молекулами. Электронная плотность вокруг одного атома или молекулы велика в той же области пространства, где имеется электронная плотность другого атома или молекулы (при перекрывании заполненных орбиталей); при этом преобладающую роль во взаимодействии играет кулоновское отталкивание, и две молекулы отталкиваются друг от друга.

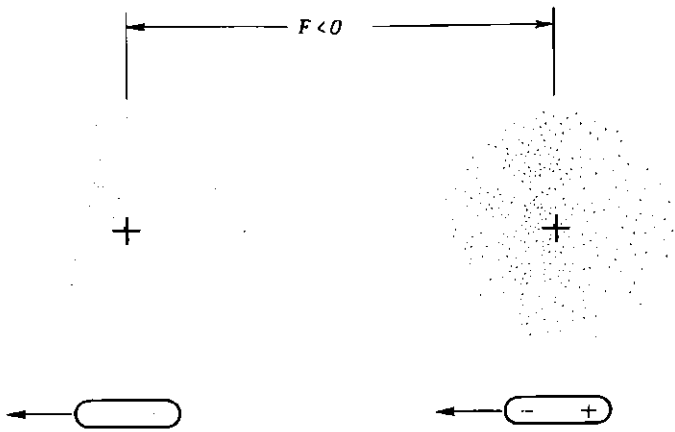


Рис. 14-12. Схематическое изображение взаимодействия между мгновенным и индуцированным диполями, приводящего к слабому притяжению. На короткое мгновение, соответствующее этому рисунку, между мгновенным диполем и индуцированным диполем возникает сила притяжения F. Этот эффект обладает свойством обратимости: каждый атом поочередно вызывает поляризацию другого.

Мгновенная поляризация атома создает (на мгновение) больше электронной плотности в его левой части по сравнению с правой, что приводит к возникновению «мгновенного диполя». Этот «мгновенный диполь» способен поляризовать другой атом, перетягивая больше электронной плотности в его левую часть, что приводит к возникновению «индуцированного диполя».

атомами. Энергия, обусловленная этой силой притяжения, получила название энергии **лондоновского притяжения** по имени Ф. Лондона, который в 1930 г. разработал для объяснения описанного явления квантовомеханическую теорию. Энергия межмолекулярного притяжения обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами:

$$\text{Энергия лондоновского притяжения} = -\frac{d}{r^6} \qquad (14\text{-}2)$$

где d – постоянный параметр, а r – расстояние между атомами. Сильная зависимость от расстояния обусловливает быстрое уменьшение энергии притяжения при возрастании расстояния, однако это уменьшение происходит не столь быстро, как уменьшение энергии вандерваальсова отталкивания. Поэтому на больших расстояниях лондоновское притяжение играет более важную роль, чем вандерваальсово отталкивание, и в результате на больших расстояниях проявляется только притяжение.

Полная потенциальная энергия (ПЭ) вандерваальсовых взаимодействий представляет собой сумму энергии отталкивания, описывасмой выражением (14-1), и энергии притяжения, описываемой выражением (14-2):

$$\text{ПЭ} = be^{-ar} - \frac{d}{r^6} \qquad (14\text{-}3)$$

Полную вандерваальсову потенциальную энергию можно количественно сравнить с энергией обычных ковалентных связей, рассматривая системы, для которых известны точные кривые зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния r. Значения постоянных параметров a, b и d в выражении (14-3) могут быть вычислены из экспериментальных данных по отклонению свойств реальных газов от свойств идеального газа. В качестве примера в табл. 14-2 приведены значения этих параметров для взаимодействий между атомами благородных газов.

Таблица 14-2

Параметры энергии вандерваальсова взаимодействия

Система	a^a, (ат. ед.)$^{-1}$	b, кДж·моль$^{-1}$	d, кДж·моль$^{-1}$ (ат. ед.)^6
He–He	2,10	$17{,}1 \cdot 10^3$	$6{,}3 \cdot 10^3$
He–Ne	2,27	$86{,}6 \cdot 10^3$	$12{,}1 \cdot 10^3$
He–Ar	2,01	$125{,}5 \cdot 10^3$	$40{,}6 \cdot 10^3$
He–Kr	1,85	$68{,}6 \cdot 10^3$	$57{,}3 \cdot 10^3$
He–Xe	1,83	$111{,}3 \cdot 10^3$	$89{,}1 \cdot 10^3$
Ne–Ne	2,44	$438{,}5 \cdot 10^3$	$23{,}8 \cdot 10^3$
Ne–Ar	2,18	$635{,}1 \cdot 10^3$	$80{,}3 \cdot 10^3$
Ne–Kr	2,02	$346{,}4 \cdot 10^3$	$111{,}7 \cdot 10^3$
Ne–Xe	2,00	$561{,}5 \cdot 10^3$	$173{,}6 \cdot 10^3$
Ar–Ar	1,95	$918{,}4 \cdot 10^3$	$270{,}3 \cdot 10^3$
Ar–Kr	1,76	$501{,}2 \cdot 10^3$	$377{,}0 \cdot 10^3$
Ar–Xe	1,74	$813{,}4 \cdot 10^3$	$582{,}8 \cdot 10^3$
Kr–Kr	1,61	$272{,}8 \cdot 10^3$	$524{,}7 \cdot 10^3$
Kr–Xe	1,58	$443{,}5 \cdot 10^3$	$813{,}4 \cdot 10^3$
Xe–Xe	1,55	$718{,}8 \cdot 10^3$	$1259{,}8 \cdot 10^3$

[a] Параметр a выражен в атомных единицах (1 ат. ед. = 1 атомная единица длины = 0,529 Å), поэтому величина r в уравнении (14-3) также должна быть выражена в атомных единицах.

На рис. 14-13 показана кривая потенциальной энергии для вандерваальсовых взаимодействий между атомами гелия. При межатомных расстояниях, превышающих 3,5 Å, в выражении (14-3) преобладает второй член. При большем сближении атомов они сильнее притягиваются друг к другу, и энергия системы уменьшается. Однако при расстояниях, меньших 3 Å, сильное отталкивание между электронными парами превышает лондоновское притяжение, и потенциальная кривая на рис. 14-13 повышается. Равновесие между притяжением и отталкиванием достигается на расстоянии 3 Å, и «молекула» He – He оказывается на 76,1 Дж·моль$^{-1}$ более устойчивой, чем два изолированных атома He.

Рис. 14-13 иллюстрирует также огромное различие между вандерваальсовым притяжением и ковалентной связью. В молекуле H_2 сильное притяжение между протонами и электронами, находящимися на связывающей молекулярной орбитали, вызывает уменьшение потенциальной энергии двух сближающихся атомов H, а отталкивание между двумя протонами приводит к быстрому возрастанию энергии при слишком большом сближении атомов. Это отталкивание между двумя протонами сказывается на меньших расстояниях, чем электронное отталкивание между двумя атомами He. Длина связи H—H в молекуле H_2 составляет 0,74 Å, тогда как равновесное расстояние между атомами He, связанными ваидерваальсовым взаимодействием, равно 3 Å. Кроме того, ковалентная связь намного прочнее, чем слабое ваидерваальсово взаимодействие. Для разъединения двух атомов гелия, находящихся на равновесном расстоянии вандерваальсова взаимодействия, требуется всего 76,1 Дж·моль$^{-1}$, а для разрыва ковалентной связи в молекуле H_2 необходима энергия 431 000 Дж·моль$^{-1}$.

Молекулярные кристаллы, существующие только благодаря межмолекулярным силам вандерваальсова взаимодействия, обычно имеют низкие

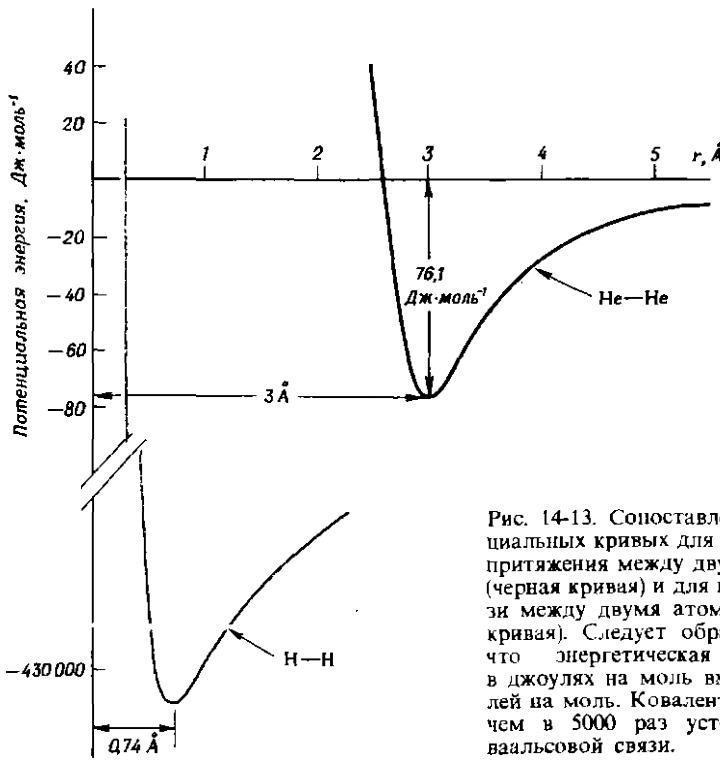


Рис. 14-13. Сопоставление потенциальных кривых для вандерваальсова притяжения между двумя атомами He (черная кривая) и для ковалентной связи между двумя атомами H (цветная кривая). Следует обратить внимание, что энергетическая шкала дана в джоулях на моль вместо килоджоулей на моль. Ковалентная связь более чем в 5000 раз устойчивее вандерваальсовой связи.

температуры плавления. Это объясняется тем, что для преодоления энергии вандерваальсовой «связи» оказывается достаточно относительно небольшой энергии теплового движения молекул. Жидкая и твердая фазы гелия, образующиеся благодаря слабым вандерваальсовым «связям», существуют только при температурах ниже 4,6 К. Даже при температурах, близких к абсолютному нулю, твердый гелий удается получить только при высоких давлениях (29,6 атм при 1,76 К).

Вандерваальсовы связи в молекулярных кристаллах и жидкостях обычно тем сильнее, чем больше размеры атомов и молекул. Например, при переходе к благородным газам с большими порядковыми номерами прочность вандерваальсовой связи также возрастает; это видно из сопоставления кривых потенциальной энергии для систем He—He и Ar—Ar, которое проводится на рис. 14-14. Притяжение между более тяжелыми атомами возрастает главным образом по той причине, что внешние электроны в них удерживаются менее прочно, и это делает возможным появление больших мгновенных и индуцированных диполей. Возрастание вандерваальсовых сил объясняет факт плавления твердого аргона при температуре $-184^{\circ}C$ (т. е. 89 К), которая значительно выше, чем температура плавления твердого гелия.

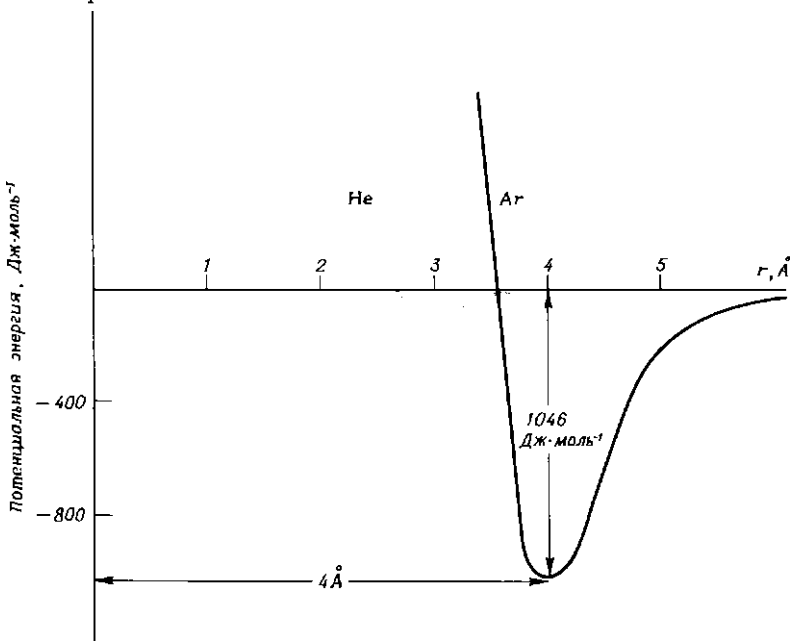


Рис. 14-14. Сопоставление потенциальных кривых для вандерваальсова притяжения между двумя атомами Ar (черная кривая) и двумя атомами He (цветная кривая). Связь между более крупными атомами Ar прочнее связи между атомами He, но в случае Ar энергия связи в 400 раз меньше, чем для связи H—H.

Влияние размеров молекул на температуры плавления и кипения хорошо иллюстрируется на примере алканов с линейными молекулами общей формулы C_nH_{2n+2}, соответствующие данные для которых приведены на рис. 14-15 (для n от 1 до 20). Возрастание температур плавления и кипения при увеличении молекулярных размеров и массы частично объясняется тем, что для возбуждения движения тяжелых молекул необходима большая энергия. Однако другим важным фактором является то, что, например, молекула эйкозана $C_{20}H_{42}$ имеет бóльшую поверхность, чем молекула метана, и, следовательно, повышенное вандерваальсово притяжение. Влияние массы молекул сказывается на температурах плавления и кипения приблизительно одинаково. Однако площадь молекулярной поверхности

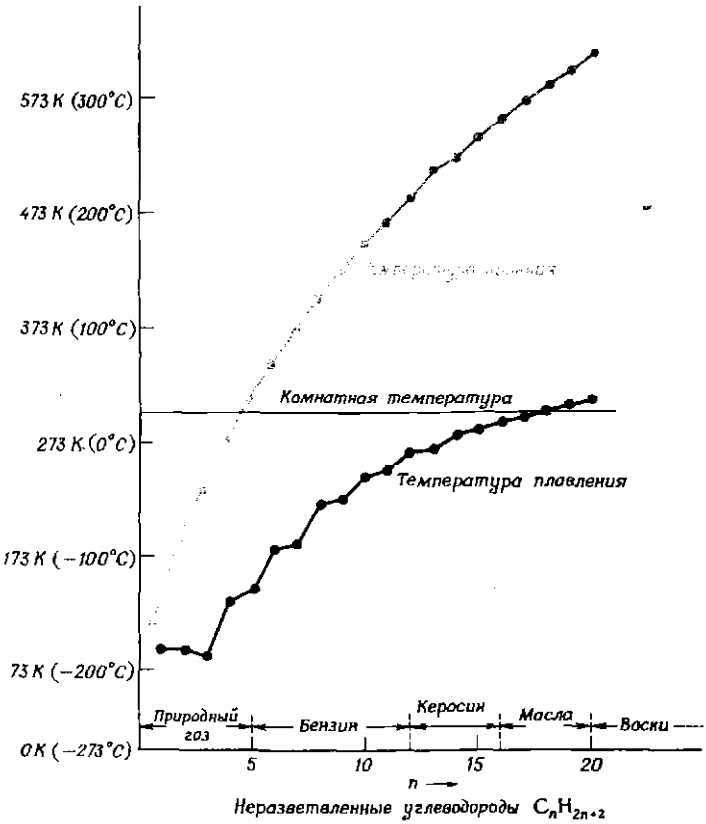


Рис. 14-15. Зависимость температур плавления и кипения неразветвленных углеводородов от длины углеродной цепи. Для разъединения двух молекул эйкозана (20 атомов углерода) требуется большая энергия, чем для разъединения двух молекул этана (2 атома углерода), потому что между молекулами больших размеров существует большее число вандерваальсовых взаимодействий.

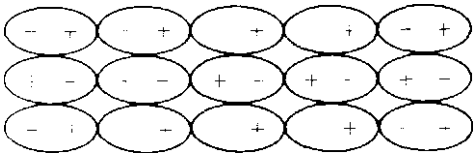


Рис. 14-16. Схематическое изображение упаковки полярных молекул в кристалле. Упаковка осуществляется таким образом, что парциальные заряды противоположных знаков располагаются как можно ближе друг к другу.

оказывает большее влияние на температуру плавления, потому что молекулы в жидкой фазе располагаются еще достаточно близко друг к другу, чтобы между ними осуществлялись вандерваальсовы связи. В процессе испарения эти связи разрушаются, но жидкое состояние без них просто не могло бы существовать.

Полярные молекулы и водородные связи

Полярные молекулы образуют устойчивые молекулярные кристаллы, притягиваясь друг к другу противоположно заряженными концами (рис. 14-16). Это притяжение называется **диполь-дипольным взаимодей-**

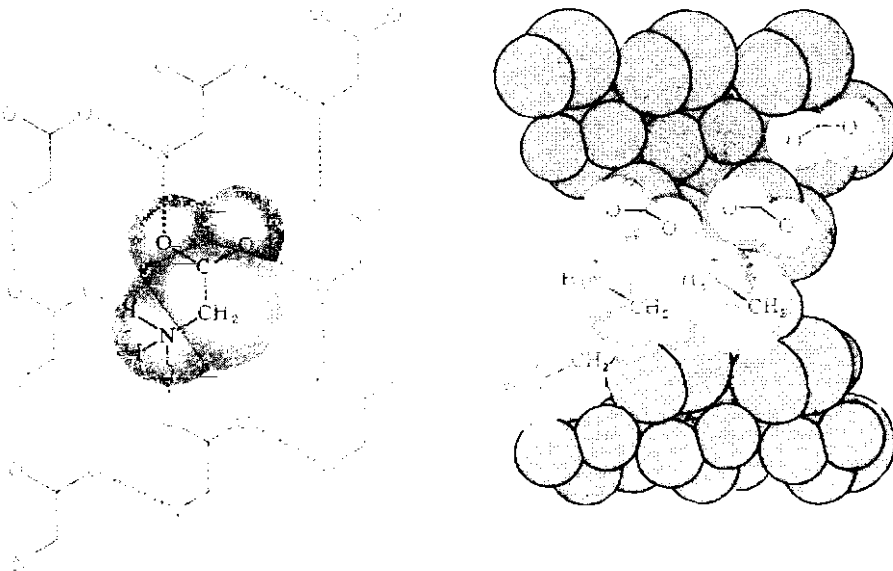


Рис. 14-17. Образование связей в листовой структуре кристаллического глицина, $^{+}H_3N \rightarrow CH_2—COO^{-}$.
а – расположение молекул одного слоя, которые плотно упакованы и удерживаются вместе вандерваальсовыми силами притяжения и водородными связями (изображены штриховыми линиями);
б – упаковка слоев один поверх другого (вид сбоку в направлении стрелок на рисунке *а*); слои удерживаются вместе вандерваальсовыми силами притяжения.

ствием. Одной из очень важных разновидностей взаимодействия между полярными молекулами является **водородная связь**. Такая связь, объясняемая главным образом электростатическими силами, возникает между положительно заряженным атомом водорода и каким-нибудь маленьким, но сильно электроотрицательным атомом, обычно N, O или F. Водородные связи обусловливают, например, листовую структуру, в которую выстраиваются молекулы в кристалле глицина (рис. 14-17). Другим примером важной роли, которую играют водородные связи в образовании межмолекулярных структур, является лед. Как показано на рис. 14-18, в кристалле льда каждый атом кислорода полярной молекулы H_2O тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами кислорода, в результате чего возникает структура, напоминающая кристаллическую структуру алмаза. Каждый атом кислорода связан с четырьмя соседними атомами кислорода мостиковыми водородными связями. Два из четырех необходимых для этого атомов водорода поставляет центральная молекула H_2O; в двух других связях атомы водорода принадлежат соседним молекулам H_2O. Такие водородные связи слабее обычных ковалентных связей. Энергия типичной ковалентной связи составляет около 400 кДж·моль$^{-1}$, а энергия водородной связи между атомами H и O равна приблизительно 20 кДж·моль$^{-1}$. Но водородные связи играют важную роль по той же причине, что и другие вандерваальсовы связи: хотя каждая из них в отдельности довольно непрочна, общее число таких связей может быть очень велико.

Многие наиболее важные свойства воды обусловлены водородными связями. Наличие водородных связей во льду и в жидкой воде определяет неожиданно высокие температуры плавления и кипения воды по сравнению с другими водородными соединениями элементов группы VI периодической системы H_2S, H_2Se и H_2Te. Аналогичные аномалии, вызванные теми же причинами, обнаруживают жидкий аммиак и фтористый водород (рис. 14-19). Однако в аммиаке водородная связь выражена менее сильно,

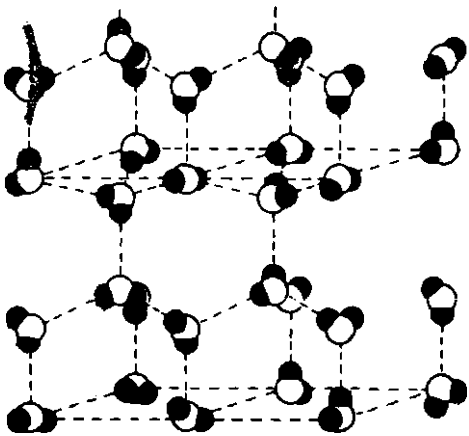


Рис. 14-18. В кристалле льда каждый атом кислорода связан водородными связями с двумя другими атомами кислорода (с использованием своих атомов водорода) и еще с двумя атомами кислорода (с использованием их атомов водорода). Координация атомов - тетраэдрическая, и структура напоминает кристаллическую структуру алмаза.

чем в воде, по двум причинам: во-первых, азот менее электроотрицателен, чем кислород, а во-вторых, NH_3 имеет только одну неподеленную пару электронов, способную оттягивать протон от соседней молекулы. Вместе с тем HF тоже не столь прочно связан водородными связями, как H_2O, несмотря на большую электроотрицательность F по сравнению с O и наличие у F трех неподеленных пар. Дело в том, что молекула HF содержит всего один атом H, который может использоваться для образования водородных связей.

Образование при помощи водородных связей каркасной кристаллической структуры льда (рис. 14-18) приводит к тому, что лед имеет меньшую плотность, чем жидкая вода при температуре плавления. В процессе плавления льда эта каркасная структура частично разрушается, и жидкая вода оказывается более плотной, чем лед. Теплота плавления льда составляет всего 5,9 кДж·моль$^{-1}$, хотя энергия его водородных связей оценивается в 20 кДж·моль$^{-1}$. Это указывает, что при плавлении льда разрушается

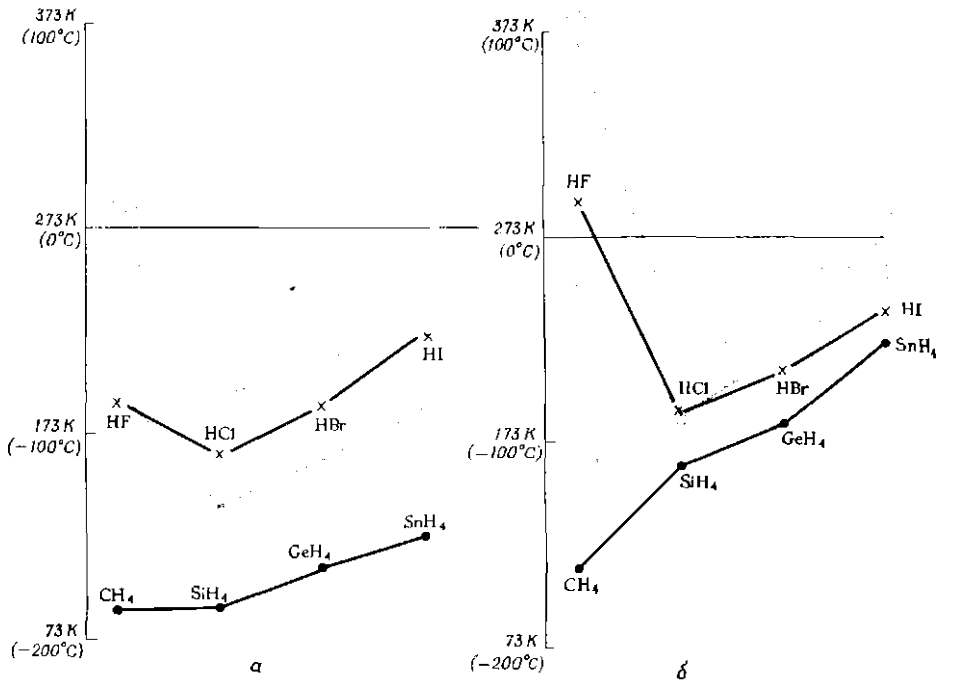


Рис. 14-19. Температуры плавления (*а*) и кипения (*б*) бинарных соединений различных элементов с водородом. В пределах каждой группы периодической системы температуры плавления и кипения закономерно возрастают с увеличением молекулярного веса соединения. Аномалии наблюдаются у соединений HF, H_2O и NH_3, между молекулами которых в кристаллическом и жидком состояниях существуют водородные связи.

лишь около 30% имеющихся в нем водородных связей. Жидкая вода не состоит из изолированных, несвязанных между собой молекул; напротив, она содержит области, или кластеры, молекул, связанных водородными связями. Таким образом, в жидкой воде частично сохраняется структура водородных связей кристаллического льда. По мере повышения температуры кластеры разрушаются, и объем жидкости продолжает уменьшаться. Но при дальнейшем повышении температуры начинает сказываться тепловое расширение. Поэтому жидкая вода имеет минимальный молекулярный объем, т.е. максимальную плотность, при 4°С.

Поскольку при добавлении тепла происходит медленное разрушение связанных водородной связью кластеров H_2O, вода имеет большую теплоемкость, чем многие из других распространенных жидкостей, за исключением аммиака. Кроме того, вода имеет необычно высокую теплоту плавления и теплоту испарения. Совокупность этих трех свойств делает воду эффективным термостатом, который поддерживает температуру на поверхности Земли в умеренных пределах. При плавлении льда поглощается огромная энергия, а нагревание воды на каждый градус требует большей затраты тепла, чем для большинства других веществ. Соответственно при охлаждении воды она выделяет в окружающую среду больше тепла, чем многие другие вещества.

Этим объясняется то обстоятельство, что прибрежные районы не бывают подвержены таким колебаниям температуры, как глубинные континентальные районы вроде центральной Азии или Сибири, а также американских Великих равнин. Маловероятно, чтобы зарождение жизни и ее развитие до высокого уровня могло произойти на планетах с большими перепадами температуры, не смягчаемых влиянием какой-либо жидкости с большой теплоемкостью наподобие H_2O.

Водородные связи играют гораздо более важную роль для живых систем, чем можно предположить только по структуре воды. Они лежат в основе главного способа связывания белковых молекул, о котором будет рассказано в гл. 21. Без таких связей между атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода аминогрупп не могли бы надлежащим образом возникать спиральные полипептидные цепи, образующие молекулы белков.

Полярные молекулы в роли растворителей

Полярность молекул жидкой воды делает ее прекрасным растворителем для ионных кристаллов типа NaCl. Вода способна растворять NaCl и разъединять его противоположно заряженные ионы Na^+ и Cl^-, потому что необходимая для их разъединения энергия обеспечивается образованием гидратированных ионов (рис. 14-20). Каждый ион Na^+ в растворе тоже окружен октаэдром отрицательных зарядов, но вместо ионов Cl^- их роль играют отрицательные полюса атомов кислорода в молекулах воды. Ионы Cl^- в растворе тоже гидратированы, но к ним обращены положительно заряженные концы молекул воды (атомы Н). Неполярный раство-

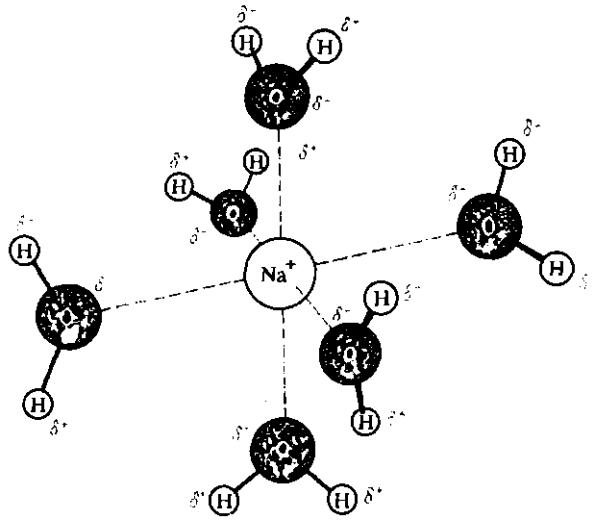


Рис. 14-20. В растворе гидратированный ион Na^+ окружен октаэдром отрицательных зарядов, но эти отрицательные заряды принадлежат диполям молекулам растворителя, H_2O, а не ионам Cl^-, как в кристалле NaCl.

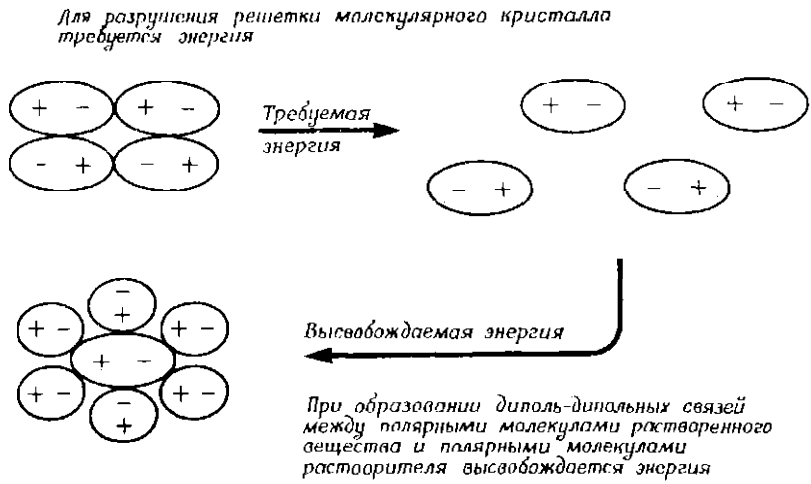


Рис. 14-21. При растворении кристаллического вещества, состоящего из полярных молекул, его устойчивость нарушается вследствие разъединения противоположно заряженных концов соседних молекул. Устойчивость полярных молекул в растворе обусловливается их сольватацией. Растворитель, неспособный обеспечить полярным молекулам большую стабилизацию, чем они имеют в кристалле, не может растворить молекулярный кристалл.

ритель, например бензин, представляющий собой жидкость из молекул различных углеводородов, неспособен образовывать такие *ион-дипольные* связи с ионами Na^+ и Cl^-. По этой причине NaCl и другие соли нерастворимы в бензине.

Полярные растворители растворяют полярные молекулярные вещества благодаря *диполь-дипольному взаимодействию*. Энергия, высвобождаемая при образовании диполь-дипольных связей между полярными молекулами растворителя и растворенного вещества, достаточна для разрыва межмолекулярных связей в молекулярных кристаллах (рис. 14-21). Например, лед растворим в жидком аммиаке, но не в бензоле потому, что NH_3 – полярная молекула, а C_6H_6 – неполярная.

14-4. МЕТАЛЛЫ

Высокие теплопроводность и электропроводность металлов заставляют предположить, что валентные электроны их атомов способны относительно свободно перемещаться внутри кристаллической структуры металла. На рис. 14-22 изображена одна из моделей строения металлов, согласно которой электроны образуют газ из отрицательных зарядов, прочно скрепляющий положительные ионы металла в единое целое. На рисунке схематически указаны положительно заряженные ионы, остающиеся после отрыва от атомов валентных электронов; эти ионы содержат

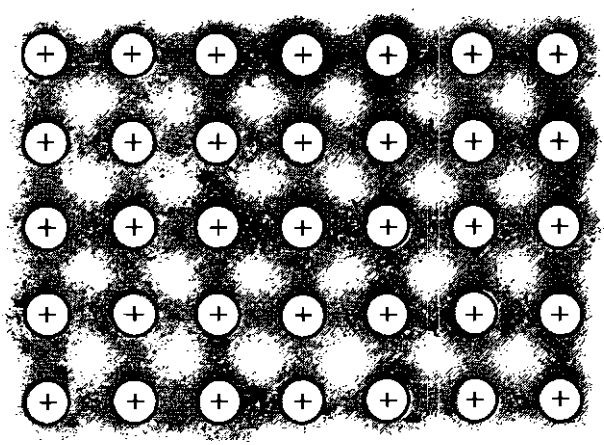


Рис. 14-22. Сечение металлического кристалла в атомной плоскости со схематическим изображением электронного газа. Каждый обрамленный кружком положительный заряд соответствует атомному ядру с заполненными подвалентными электронными оболочками. Затененная площадь, окружающая положительные ионы металла, изображает подвижный электронный газ.

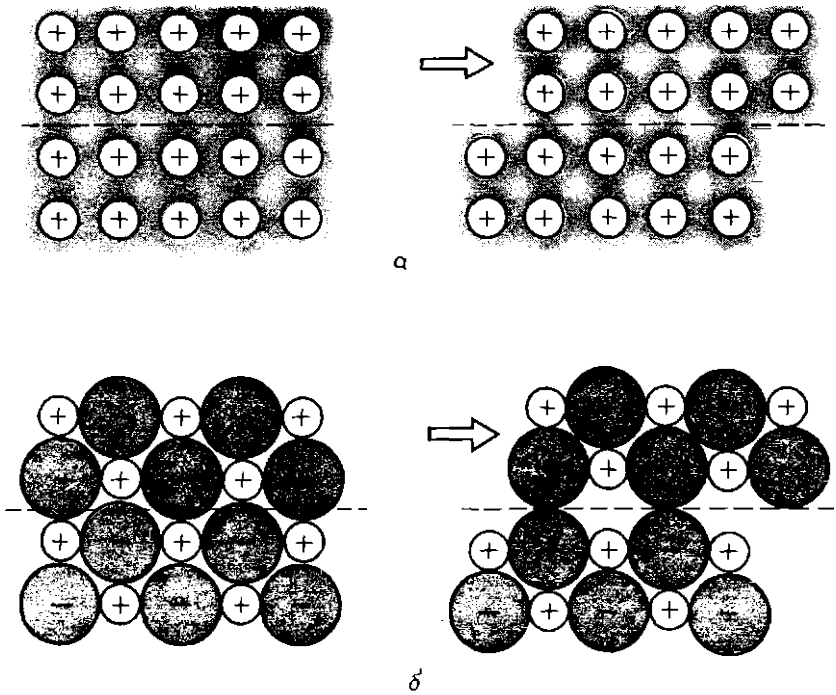


Рис. 14-23. Силы, возникающие при сдвиговой деформации кристаллов. *а* – сдвиг слоев металлического кристалла вдоль атомной плоскости не приводит к возникновению больших сил отталкивания; *б* – сдвиг слоев ионного кристалла вдоль атомной плоскости вызывает появление больших сил отталкивания и разрушение кристалла.

атомное ядро и внутреннюю замкнутую электронную оболочку атома. Поскольку металлы обычно имеют высокую температуру плавления и высокую плотность, особенно по сравнению с молекулярными кристаллами, следует сделать вывод, что «электронный газ» должен очень прочно связывать положительные ионы в кристалле металла.

Простая модель металлической связи, основанная на представлении об «электронном газе», согласуется также с двумя другими характерными свойствами металлов: их ковкостью и пластичностью. Ковкое вещество легко поддается расплющиванию молотом в тонкие листы; пластичное вещество можно вытягивать в тонкую проволоку. Для того чтобы такая обработка металлов с изменением формы происходила без разрушения, атомные плоскости кристалла должны легко скользить одна по другой. Такое смещение атомов не вызывает появления больших сил отталкивания в металлах, потому что подвижный электронный газ постоянно смягчает перемещение положительных ионов, экранируя их друг от друга. Совсем

по-иному обстоит дело в ионных кристаллах, где химическая связь почти полностью обусловлена электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами. В ионном кристалле валентные электроны прочно связаны с ядром атома. Сдвиг ионных слоев в таком кристалле приводит к сближению ионов одинакового заряда и вызывает сильное отталкивание между ними, в результате чего происходит разрушение кристалла (рис. 14-23).

Электронные зоны в металлах

Более совершенную модель металлической связи позволяет создать теория молекулярных орбиталей. Согласно этой модели, весь кристалл металла следует рассматривать как одну гигантскую молекулу. Все атомные орбитали определенного типа взаимодействуют в кристалле, образуя совокупность делокализованных орбиталей, простирающихся по всему кристаллу. Число валентных атомных орбиталей в отдельном кристалле достигает 10^{23}. Чтобы представить себе, как происходит взаимодействие столь большого числа валентных орбиталей, рассмотрим гипотетическую последовательность линейных молекул лития, Li_2, Li_3, Li_4, в которых основную роль играют валентные 2*s*-орбитали. На рис. 14-24 показано образование молекулярных орбиталей для трех указанных молекул. Отметим, что вследствие делокализации молекулярных орбиталей ни одному из электронов не приходится располагаться на разрыхляющей орбитали. По мере удлинения цепочки атомов в молекуле расстояние между орбитальными энергетическими уровнями все более сокращается. В предельном случае для кристалла, состоящего из 10^{23} атомов, комбинация атомных орбиталей приводит к возникновению широкой полосы, или, как говорят, **зоны**, тесно расположенных энергетических уровней.

На рис. 14-25 схематически изображены три зоны энергетических уровней, образованных 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-орбиталями простейшего металла, лития. Молекулярные 1*s*-орбитали полностью заполнены электронами, потому что в изолированных атомах лития 1*s*-орбитали также заполнены. Следовательно, 1*s*-электроны не принимают участия в химической связи. Они являются частью положительно заряженных атомных остовов (ионов), и их можно не принимать во внимание при дальнейшем обсуждении. Атомы лития имеют по одному валентному электрону на 2*s*-орбитали. Если в кристалле лития 10^{23} атомов, то взаимодействие 10^{23} 2*s*-орбиталей приводит к возникновению зоны, состоящей из 10^{23} делокализованных орбиталей. Как обычно, каждая из этих орбиталей способна принять до двух электронов, так что в пределах зоны может находиться $2 \cdot 10^{23}$ электронов. Ясно, что в кристалле лития имеется ровно столько электронов, чтобы заполнить только нижнюю половину 2*s*-зоны, как это показано на рис. 14-25.

Наличие частично заполненной зоны делокализованных орбиталей объясняет химическую связь и электропроводность металлов. Электроны на заполненных орбиталях нижней части зоны перемещаются по кристаллу хаотически, так что их движение не приводит к результирующему раз-

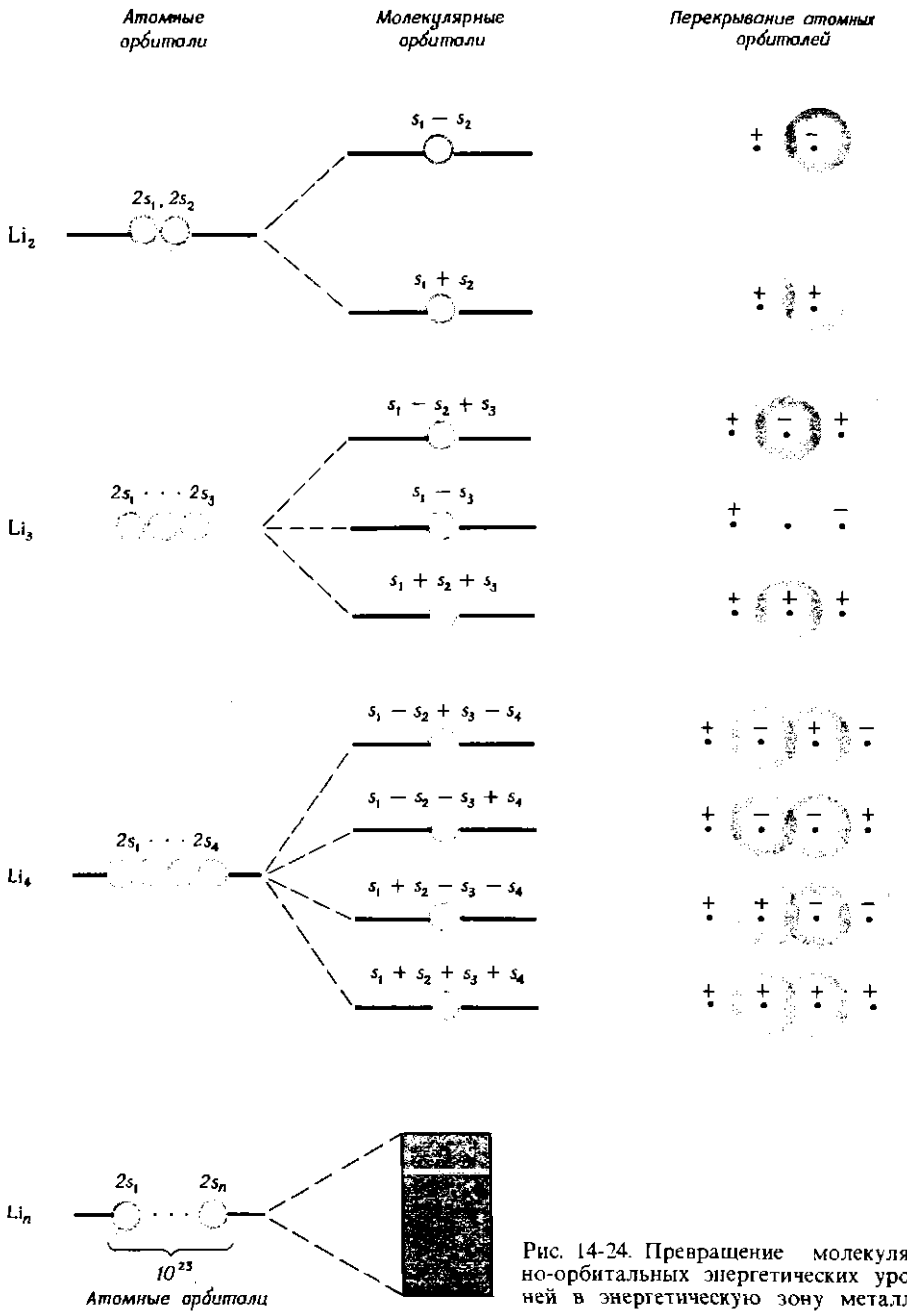


Рис. 14-24. Превращение молекулярно-орбитальных энергетических уровней в энергетическую зону металла.

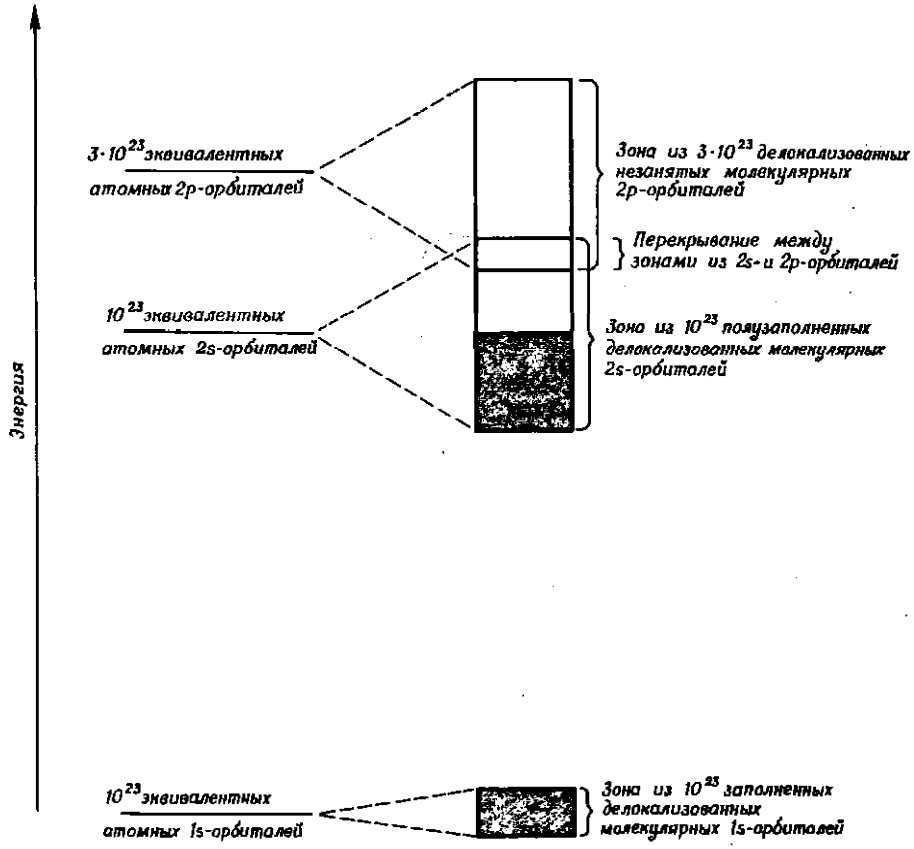


Рис. 14-25. Энергетические зоны делокализованных молекулярных орбиталей металлического лития. Исходные атомные 2*s*- и 2*p*-орбитали обладают настолько близкими энергиями, что это приводит к перекрыванию зон молекулярных орбиталей. Поскольку атом лития имеет на 2*s*-орбитали один электрон, зона делокализованных молекулярных орбиталей, образованных атомными 2*s*-орбиталями, заполнена ровно на 50%. На бесконечно малом расстоянии над верхним заполненным энергетическим уровнем этой зоны расположены незаполненные энергетические уровни, поэтому для возбуждения электрона и его перемещения по всему кристаллу металла требуется бесконечно малая энергия. Это и объясняет проводящие свойства лития.

делению электронов и положительных ионов в металле. Чтобы металл проводил электрический ток, электроны должны быть возбуждены на незанятые делокализованные орбитали таким образом, чтобы их движение в одном направлении не полностью компенсировалось электронами, дви-

жущимися в противоположном направлении. Такое согласованное движение электронов может происходить только при наложении разности потенциалов между двумя точками металла. Тогда электроны возбуждаются на незанятые делокализованные молекулярные орбитали, принадлежащие к той же самой зоне (2*s*-зоне в случае лития) и обладающие несколько более высокой энергией. Этим и объясняется электропроводность металла. Проводимость металла ограничивается частыми столкновениями электронов с положительными ионами, которые обладают кинетической энергией и вследствие этого совершают беспорядочные колебания вблизи занимаемых ими в кристалле положений. При повышении температуры колебания положительных ионов усиливаются и столкновения с электронами, обусловливающими проводимость металла, учащаются. Вследствие этого при повышении температуры электропроводность металлов уменьшается.

Бериллий представляет собой более сложный пример металла, чем литий. В изолированном атоме бериллия имеется ровно столько электронов, чтобы полностью заполнить его 1*s*- и 2*s*-орбитали. Поэтому в металлическом бериллии такое количество электронов, что они полностью заполняют его 2*s*-зону делокализованных орбиталей. Если бы 2*p*-зона не перекрывалась с 2*s*-зоной (рис. 14-26), бериллий не обладал бы хорошей электропроводностью, потому что для перемещения электронов в кристалле такого металла потребовалась бы энергия их возбуждения в 2*p*-зону, равная интервалу между 2*s*- и 2*p*-зонами. Однако эти две зоны в кристалле бериллия перекрываются, и, таким образом, у него появляются незанятые делокализованные орбитали, расположенные на бесконечно малом расстоянии над высшими заполненными орбиталями. Благодаря этому бериллий является металлическим проводником.

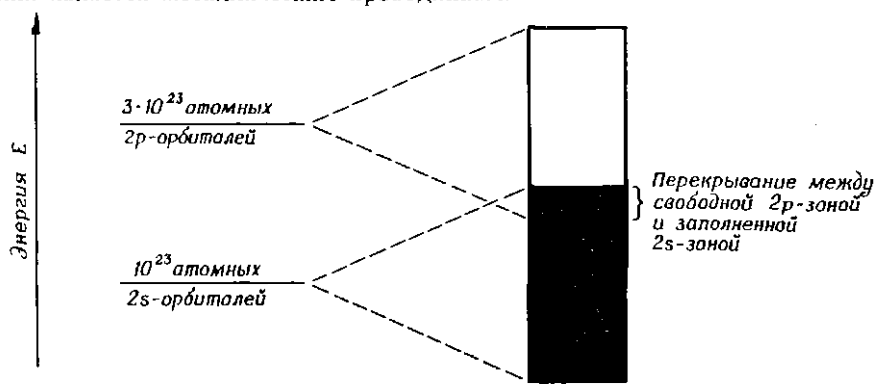


Рис. 14-26. Зонная структура бериллия. Поскольку атом бериллия имеет на 2*s*-орбитали два электрона, в металлическом Be зона делокализованных молекулярных орбиталей, образуемых 2*s*-орбиталями, оказывается полностью заполненной. Если бы зоны из 2*s*- и 2*p*-орбиталей не перекрывались между собой, Be обладал бы свойствами диэлектрика, потому что для протекания тока в кристаллах потребовалась бы большая энергия. Но благодаря показанному на рисунке перекрыванию зон для возбуждения электроиов в зону 2*p*-орбиталей необходима бесконечно малая энергия.

14-5. КОВАЛЕНТНЫЕ КАРКАСНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Кристаллы неметаллических элементов с каркасной структурой, подобные углероду или кремнию, обладают свойствами диэлектриков (изоляторов), т. е. не проводят электрический ток. Применение теории молекулярных орбиталей к обсуждению химической связи в неметаллических каркасных кристаллах сталкивается со значительными трудностями. Достаточно сказать, что в ковалентных каркасных кристаллах обычно удается «вести подсчет» валентных электронов вокруг каждого атома, подобно тому как это делается при составлении льюисовых структур, и оказывается, что при этом выполняется правило октета. Это объясняется тем, что атомы в неметаллических каркасных кристаллах обычно имеют по крайней мере столько валентных электронов, сколько у них есть валентных орбиталей. Следовательно, в таких кристаллах предпочтительны низкие координационные числа, и между каждым атомом и его ближайшими соседями могут образовываться простые двухэлектронные связи. Низкие координационные числа являются причиной того, что потенциальная энергия электрона внутри таких кристаллов не постоянна; она значительно понижается в межъядерных областях, и поэтому электроны не могут свободно перемещаться по кристаллу, подобно тому как это происходит в металлах.

Например, в кристалле алмаза каждый атом углерода имеет координационное число 4. Химическую связь в алмазе удается удовлетвори-

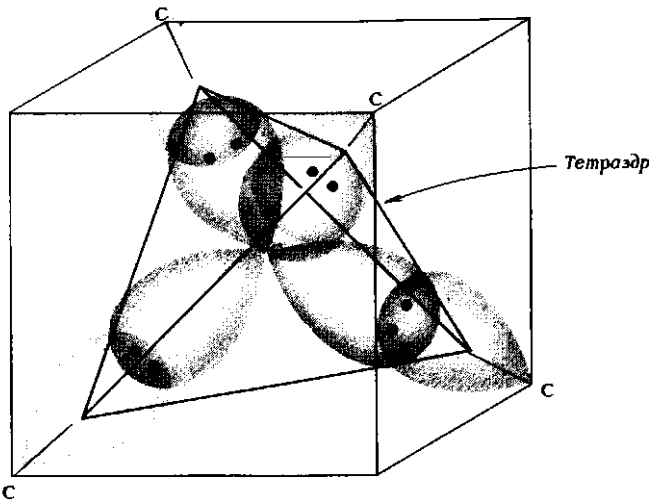


Рис. 14-27. Схематическое изображение перекрывания четырех гибридных *sp*-орбиталей атома углерода с аналогичными орбиталями четырех других атомов углерода в кристалле алмаза.

тельно описать на основе представлений о гибридизации орбиталей, если предположить, что каждый атом углерода использует для образования локализованных связей с соседними атомами четыре тетраэдрические гибридные *sp*-орбитали (рис. 14-27). Для заполнения возникающих связывающих локализованных орбиталей достаточно именно четырех валентных электронов каждого атома углерода. Таким образом, в кристалле алмаза все валентные электроны используются для образования связей, и не остается электронов, способных свободно двигаться и проводить электрический ток.

Влияние координационного числа на свойства электронных зон кристалла можно проиллюстрировать на примере углерода. Расчеты показывают, что электронные зоны углерода должны делокализовываться, если углерод кристаллизуется в структуры с высокими координационными числами, характерными для металлов (рис. 14-28,*а*). Следовательно, при таких условиях углерод должен быть проводником электронов. Эксперименталь-

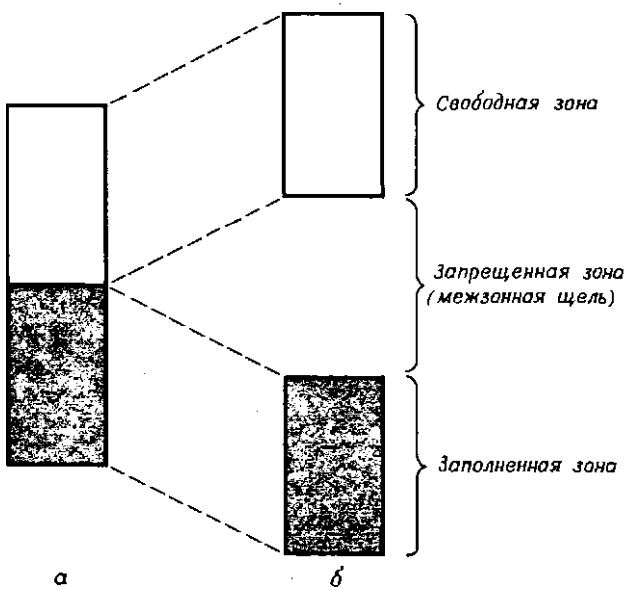


Рис. 14-28. Два варианта расчетной зонной структуры кристаллического углерода. При структуре *а* углерод должен был бы обладать свойствами проводника, а структуре *б* соответствуют свойства диэлектрика, наблюдаемые в действительности для алмаза.

а – структура, основанная на предположении, что углерод кристаллизуется в объемно-центрированной кубической структуре, где каждый атом углерода окружен восемью другими атомами углерода; *б* – структура, основанная на предположении, что углерод кристаллизуется в структуре алмаза, где каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами углерода.

но установлено, что углерод имеет в кристаллическом состоянии координационное число 4, и это обусловливает расщепление его широких зон, показанных на рис. 14-28,*а*, на заполненную зону, которая отвечает связывающим орбиталям, и свободную зону разрыхляющих орбиталей. Между этими зонами остается *запрещенная зона* энергий, или *межзонная щель* (рис. 14-28,*б*).

Чтобы диэлектрик (изолятор) стал проводить электрический ток, необходима энергия, достаточная для возбуждения электронов из заполненной зоны через межзонную щель в свободную зону молекулярных орбиталей. Эта энергия является энергией активации процесса проводимости. Лишь высокие температуры или чрезвычайно сильные электрические поля могут обеспечить энергию, необходимую для возбуждения значительного числа электронов, которые придают кристаллу проводимость. В алмазе межзонная щель (интервал между «потолком» заполненной, или *валентной*, зоны и низом свободной зоны, называемой *зоной проводимости*) составляет 5,2 эВ, т.е. 502 кДж·моль$^{-1}$.

Полупроводники

В периодической системе нет резкой границы между элементами с металлической структурой и элементами с ковалентной каркасной структурой (рис. 14-8). Это видно из того, что кристаллы некоторых элементов обладают свойствами, промежуточными между проводниками и изоляторами. Кремний, германий и α-модификация олова (серое олово) обладают кристаллической структурой алмаза. Однако межзонная щель между заполненной и свободной зонами в этих кристаллах намного меньше, чем для углерода. Так, ширина щели для кремния составляет всего 105 кДж·моль$^{-1}$. (Как мы уже знаем, для углерода она равна 502 кДж·моль$^{-1}$.) Для германия ширина межзонной щели еще меньше, 59 кДж·моль$^{-1}$, а для серого олова она лишь 7,5 кДж·моль$^{-1}$. Металлоиды кремний и германий называются **полупроводниками**.

Полупроводники обладают свойством пропускать электрический ток при условии, что они получают извне сравнительно небольшую энергию, необходимую для возбуждения электронов из нижней заполненной валентной зоны в верхнюю пустую зону проводимости. Поскольку при повышении температуры число возбуждаемых электронов возрастает, проводимость полупроводника увеличивается с температурой. Это свойство полупроводников совершенно противоположно поведению металлов при повышении температуры.

Проводимость таких веществ, как кремний и германий, можно повысить, вводя в них небольшое количество определенных примесей. Например, введение в кристаллы кремния примесей бора или фосфора приводит к эффективному сужению межзонной щели. Небольшие количества бора или фосфора (несколько миллионных долей) удается включить в структуру кремния при выращивании кристалла. Атом фосфора имеет пять валентных электронов, и поэтому, после того как четыре из них используют-

ся для образования ковалентных связей в кристаллической структуре кремния, у фосфора остается еще один электрон. При наложении на кристалл электрического поля этот электрон может смещаться в сторону от атома фосфора; поэтому говорят, что фосфор является донором электронов в кристалле кремния. Для высвобождения донируемых электронов требуется лишь 1,05 кДж·моль$^{-1}$, эта энергия превращает кристалл кремния с небольшой примесью фосфора в проводник. При введении в кристалл кремния примеси бора возникает противоположное явление. Атому бора недостает одного электрона для построения необходимого числа ковалентных связей в кристалле кремния. Поэтому на каждый атом бора в кристалле кремния приходится одна вакансия на связывающей орбитали. На эти вакантные орбитали, связанные с атомами бора, могут быть возбуждены валентные электроны кремния, что дает возможность электронам свободно перемещаться по кристаллу. Подобная проводимость осуществляется в результате того, что на вакантную орбиталь атома бора перескакивает электрон соседнего атома кремния. Вновь образовавшаяся вакансия на орбитали атома кремиия тут же заполняется электроном со следующего за ним другого атома кремиия. Возникает каскадный эффект, при котором электроны перескакивают от одного атома к следующему. Физики предпочитают описывать это явлеиие как движение положительно заряжеиной «дырки» в противоположном иаправлении. Но независимо от того, как описывается это явление, твердо установлено, что для активации проводимости такого вещества, как кремний, требуется меиьше энергии, если в кристалле содержится небольшое количество донора электронов типа фосфора либо акцептора электронов типа бора.

[illegible] ЯДРО ЗЕМЛИ И СИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Ученые считают, что внутреииее ядро нашей планеты радиусом 2200 миль (3500 км) состоит главиым образом из железа и никеля. Это ядро создает магнитное поле Земли, подобиого которому, очевидио, не имеют Луна и нащи соседние планеты Марс и Венера. Земное ядро находится под высоким давлением и при высокой температуре и, по-видимому, является жидким. Старая теория происхождения нашей планеты осиована на предположении, что Земля образовалась при скоплении и охлаждении раскаленных газов. Согласно этой теории, земное ядро представляет собой остаток первоначального высокотемпературного периода; оно не отверделo из-за изолирующего влияния внешних слоев земного шара.

Современная точка зрения на происхождение Земли заключается в том, что эта планета образовалась в результате низкотемпературной конденсации твердых осколков и пыли. После достижения определенной критической массы тепло из внутренних областей не успевало выделяться в окружающую среду столь быстро, как оно накапливалось в процессе естественного радиоактивного распада и под влиянием давления, и это привело к расплавлению центральной части планеты. Подобные процессы могут произойти лишь в том случае, если размеры планеты превышают

критическое значение, чем, по-видимому, и объясняется отсутствие жидкого ядра и сильного магнитного поля у Марса и Луны. Это явление напоминает эффект критической массы при радиоактивном распаде урана. Металлический ^{235}U с массой ниже критической теряет слишком много нейтронов во внешнюю среду, чтобы в нем могла поддерживаться цепная реакция деления, поэтому ядерный взрыв происходит только в том случае, когда масса куска ^{235}U превысит критическое значение.

На расстоянии 1800 миль (около 3000 км) над земным ядром простирается *мантия* Земли; этот слой, по всей вероятности, состоит из плотных силикатных веществ, подобных базальту. Верхние 20 миль (30 км) под поверхностью континентов, т.е. всего 3 мили (5 км) под дном океанов, представляют собой *кору*, единственную часть Земли, о химических свойствах которой у нас есть достоверные сведения. На самой поверхности земной коры, составляющей всего 1,5% объема планеты, расположен тонкий слой, содержащий практически все вещества, с которыми человеку приходится иметь дело.

Кора Земли состоит на 48 вес.% из кислорода в форме различных силикатных материалов. В состав коры входит также 26% кремния, 8% алюминия, 5% железа и от 2 до 5% кальция, натрия, калия и магния. Довольно интересно, что эти силикатные материалы по объему состоят больше чем на 90% из кислорода. Большая часть земной коры представляет собой определенную смесь силикатных минералов, известную под названием *гранит*.

Основной структурной единицей всех силикатов является ортосиликатный ион SiO_4^{4-}, схематически изображенный на рис. 14-29. Каждый атом кремния связан ковалентными связями с четырьмя атомами кислорода, занимающими вокруг него вершины тетраэдра. Анион SiO_4^{4-} встречается в простых минералах – цирконе ($ZrSiO_4$), гранате и топазе. Два кремнекислородных тетраэдра могут иметь общий мостиковый атом кислорода и образовывать дискретные анионы $Si_2O_7^{6-}$; кроме этого, три тетраэдра могут образовывать замкнутый цикл, изображенный на рис. 14-30. Наиболее известным примером этого малораспространенного типа сили-

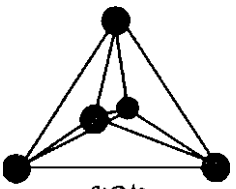


Рис. 14-29. Кремнекислородный тетраэдр, SiO_4^{4-}, – основная структурная единица большинства силикатных минералов. Атом Si ковалентно связан с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Линии, соединяющие атомы кислорода, изображены только с целью указать очертания тетраэдра.

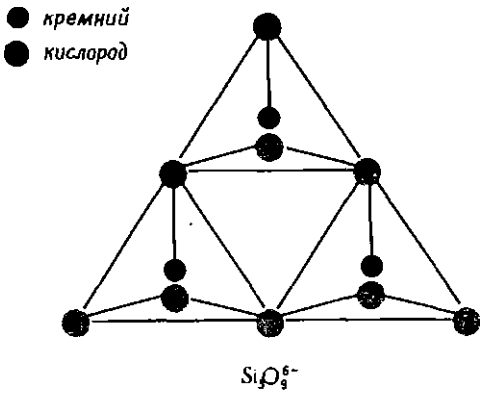


Рис. 14-30. Цикл $Si_3O_9^{6-}$ из трех кремнекислородных тетраэдров, обобществляющих три атома кислорода. Эта анионная структура встречается в мягких, крошащихся кристаллах типа бенитоита, $BaTiSi_3O_9$.

катов является *бенитоит*, $BaTiSi_3O_9$. *Берилл*, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, обычное сырье для получения бериллия, содержит анионы, включающие циклы из шести кремнекислородных тетраэдров с шестью мостиковыми атомами кислорода.

Цепные структуры

Все упоминавшиеся до сих пор силикаты построены из дискретных анионов. Другой класс силикатов содержит бесконечные цепочки связанных между собой кремнекислородных тетраэдров. В некоторых минералах содержатся отдельные силикатные цепочки, описываемые формулой $(SiO_3)_n^{2n-}$. Одна из форм асбеста имеет двухцепочечную структуру, показанную на рис. 14-31. Двойные цепочки связываются друг с другом электростатическими силами, действующими между этими цепочками и упакованными вокруг них катионами Na^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Разъединение цепочек осуществляется гораздо легче, чем разрыв ковалентных связей внутри отдельной цепочки. Это объясняет нитевидную легко расщепляемую текстуру асбеста. В кремнекислородных тетраэдрах до одной четверти ионов кремния может замещаться ионами алюминия. Однако каждое такое замещение требует добавления одного положительного заряда путем введения другого катиона (например, K^+), чтобы скомпенсировать заряд на силикатных атомах кислорода. Физические свойства силикатных минералов очень сильно зависят от того, какая доля ионов Si^{4+} замещена ионами Al^{3+} и сколько дополнительных катионов необходимо в связи с этим для компенсации заряда.

Листовые структуры

Бесконечное расширение двухцепочечной структуры приводит к образованию плоской листовой силикатной структуры (рис. 14-32). Такой структурой обладает тальк, в котором ни один из ионов Si^{4+} не замещен на Al^{3+}. Поэтому не возникает необходимости в дополнительных катионах

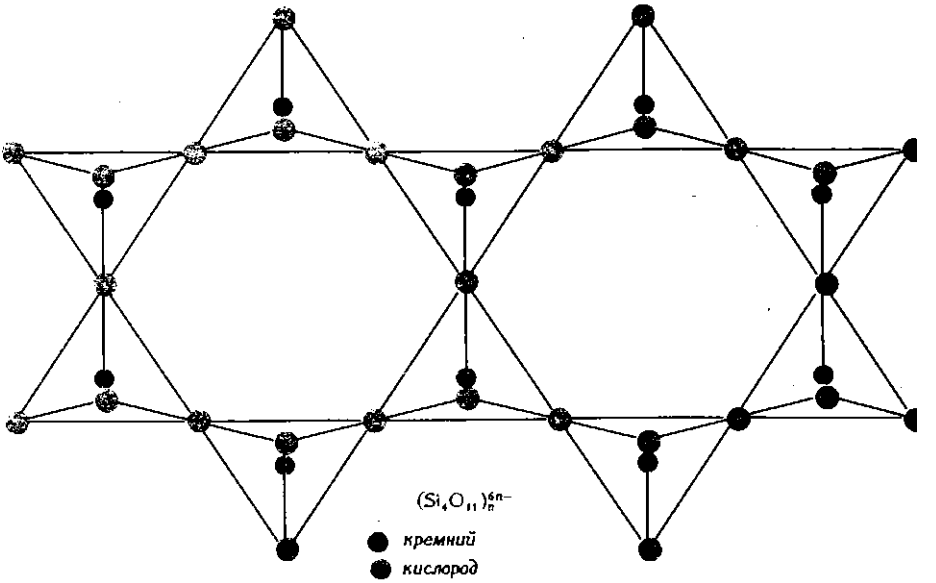


Рис. 14-31. Протяженные двухтяжевые цепочки силикатных тетраэдров, встречающиеся в волокнообразных минералах типа асбеста.

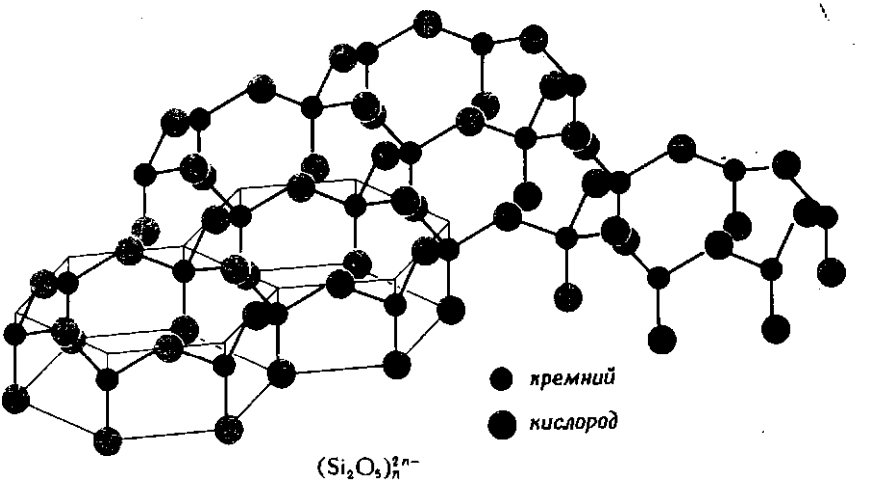


Рис. 14-32. Образование бесконечных листов в тальке, слюде и глинистых минералах, где каждый силикатный тетраэдр обобществляет три своих вершинных атома кислорода с другими тетраэдрами. На рисунке все необобществленные атомы кислорода направлены вниз, располагаясь с нижней стороны силикатного листа.

между листами для компенсации зарядов. Силикатные листы в кристаллах талька удерживаются вместе главным образом вандерваальсовыми силами. Эти слабые силы позволяют силикатным листам относительно легко скользить друг по другу, что и придает порошку талька характерную для него «скользкость».

Слюда напоминает тальк по своей структуре, но в ней одна четвертая часть ионов Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах замещена ионами Al^{3+}. Каждое такое замещение требует введения дополнительного положительного заряда для сохранения электрической нейтральности. Листовая структура слюды изображена на рис. 14-33. Слои катионов (ион Al^{3+} служит одновременно катионом между слоями и заместителем в силикатном тетраэдре) связывают силикатные слои электростатическими силами значительно прочнее, чем в тальке. Поэтому слюда не скользкая на ощупь и не обладает хорошими смазочными свойствами. Однако она легко раскалывается, расщепляясь на пластинки (чешуйки), параллельные силикатным слоям. Для того чтобы отделить чешуйку слюды, требуется очень небольшое усилие, но чтобы согнуть ее пополам и сломать, приходится прилагать гораздо большее усилие.

Глинистые минералы представляют собой силикаты с листовой структурой, подобной имеющейся в слюде. Эти слоистые структуры обладают высокоразвитыми «внутренними поверхностями» и поэтому часто способны поглощать большие количества воды и других веществ, внедряю-

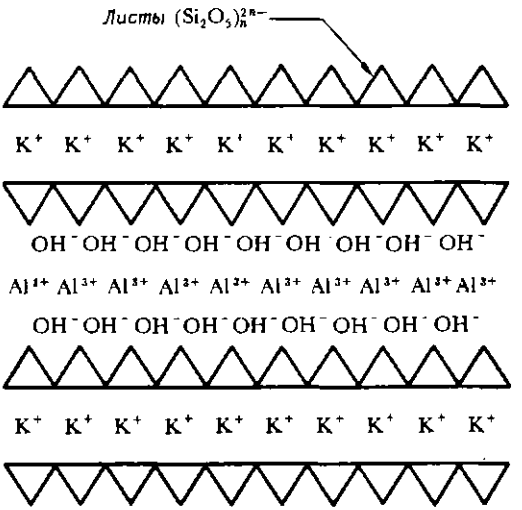


Рис. 14-33. В одной из форм слюды, мусковите $K_2Al_4Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$, анионные листы силикатных тетраэдров (рис. 14-32) чередуются со слоями ионов калия и ионов алюминия, находящихся между двумя слоями гидроксидных ионов. Такая слоистая структура придает слюде чешуйчатость.

щихся между силикатными слоями. По этой причине глинистые почвы очень удобны для выращивания растений. Это же свойство позволяет использовать их в качестве носителей для металлических катализаторов. Один из распространенных катализаторов – платиновая чернь – представляет собой тонкоизмельченную металлическую платину, полученную осаждением из раствора. Каталитическая активность платиновой черни усиливается высокоразвитой поверхностью металла. Аналогичный эффект достигается путем осаждения металла-катализатора (Ni или Co) на поверхность глины. Атомы металла покрывают внутренние поверхности силикатных листов, а кристаллическая структура глины предотвращает слипание металла в бесполезную массу. Согласно предположению Дж. Бернала, первые каталитические реакции на ранних стадиях эволюции жизни, еще до появления биологических катализаторов (ферментов), могли протекать на поверхности глинистых минералов.

Трехмерные каркасные силикаты

Трехмерные каркасные силикаты, в которых все четыре атома кислорода в кремнекислородном тетраэдре SiO_4^{4-} обобществлены с другими ионами Si^{4+}, типичны для кварца $(SiO_2)_n$ (рис. 14-34). В кристалле кварца

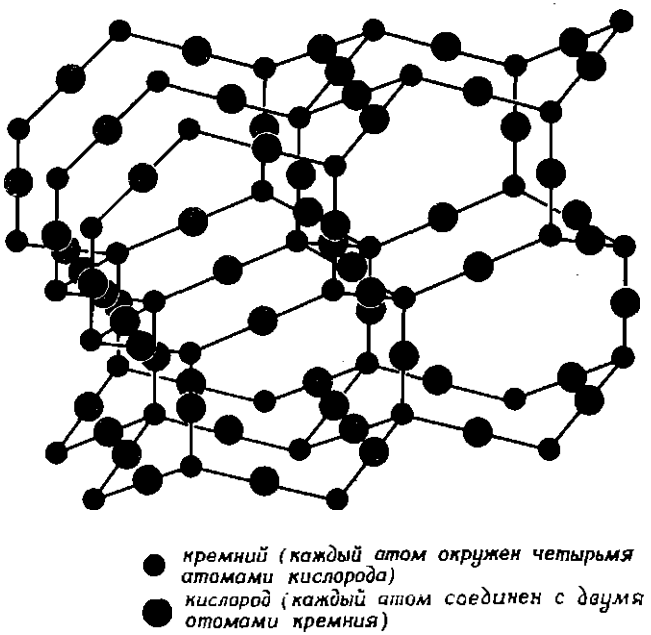


Рис. 14-34. Трехмерный каркас из силикатных тетраэдров в кристаллическом кварце, SiO_2.

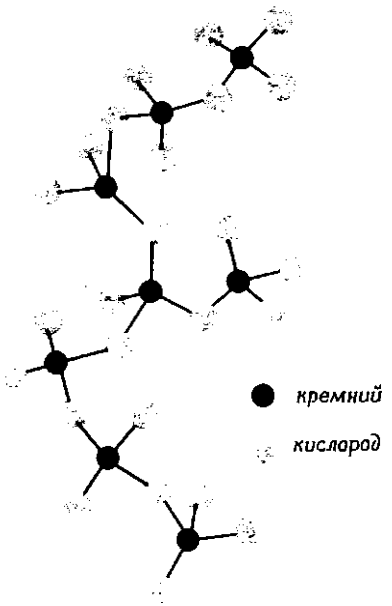


Рис. 14-35. Стекла представляют собой аморфные вещества, состоящие из неупорядоченных цепочек силикатных тетраэдров. Их получают путем расплавления оксидов металлов или карбонатов, например Na_2CO_3 или $CaCO_3$.

все тетраэдрические структурные единицы включают ионы Si^{4+}, но в других каркасных минералах до 50% ионов Si^{4+} может быть замещено ионами Al^{3+}. К числу этих минералов относятся полевые шпаты, типичная эмпирическая формула которых $KAlSi_3O_8$. Полевые шпаты обладают почти такой же твердостью, как кварц. Базальт представляет собой компактный минерал, родственный полевым шпатам. Гранит, основной компонент земной коры, является смесью кристаллитов слюды, полевых шпатов и кварца.

Стекла - это аморфные, неупорядоченные, некристаллические агрегаты, содержащие связанные между собой силикатные цепочки такого вида, как показано на рис. 14-35. Обычное натрий-известковое стекло изготовляют, смешивая между собой песок (SiO_2), известняк ($CaCO_3$) и карбонат натрия (Na_2CO_3) или сульфат натрия (Na_2SO_4), эту смесь расплавляют и затем дают ей остыть. Стекла со специальными свойствами получают, используя в качестве сырья карбонаты и оксиды других металлов. Пирексовое стекло содержит в силикатной каркасной решетке бор, кремний и некоторое количество алюминия. Стекла нельзя отнести к настоящим твердым веществам, скорее их следует рассматривать как высоковязкие жидкости. Исследуя оконные стекла в очень старых домах, можно обнаружить, что основание стекла несколько толще, чем верхняя часть; это объясняется медленным вязким течением стекла, которое становится заметным через 200 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в этой главе типы химической связи в твердых телах систематизированы в табл. 14-3. **Ионные, или электростатические, связи**, а также **ковалентные связи** характеризуются энергией связи порядка 400 кДж · моль $^{-1}$. **Металлические связи** могут иметь различную прочность, однако она сопоставима с прочностью ионных и ковалентных связей. **Водородные связи** намного слабее: энергия связи между атомами O и H до-

Таблица 14-3

Типы химической связи в кристаллах

	Молекулярные кристаллы	Ковалентные каркасные кристаллы	Металлические кристаллы	Ионные кристаллы
Структурная единица	Молекула	Атом	Атом	Ион
Основной тип связи между структурными единицами	Слабые вандерваальсовы силы, а между полярными молекулами более сильные диполь-дипольные связи	Сильные ковалентные связи	Взаимодействие делокализованного электронного газа с системой положительных ионов металла	Сильные ионные связи (электростатические)
Физические свойства	Мягкие	Твердые	Большой диапазон твердости	Твердые
	Низкая температура плавления	Высокая температура плавления	Большой диапазон температур	Высокая температура плавления
	Диэлектрики	Диэлектрики или полупроводники	Проводники	Диэлектрики
Типичные представители	Неметаллы из правой части периодической таблицы и соединения, состоящие преимущественно из неметаллов	Неметаллы из центральной части периодической таблицы	Металлы из левой половины периодической таблицы	Соединения металлов с неметаллами
Примеры	O_2, C_6H_6, H_2O, Br_2	Алмаз, Si, ZnS, SiO_2	Na, Zn, Au, латунь, бронза	KI, Na_2CO_3, LiH

стигает всего 20 кДж·моль$^{-1}$. **Вандерваальсовы силы** еще слабее, они составляют от нескольких десятых до 2 кДж·моль$^{-1}$. Водородные связи и вандерваальсовы силы играют гораздо более важную роль, чем можно предположить по их энергии, поскольку они образуются в большом количестве.

Водородная связь возникает в результате притяжения между положительно заряженным атомом водорода и каким-либо электроотрицательным атомом, который должен быть настолько мал, чтобы протон мог сильно приблизиться к нему. Водородные связи чаще всего образуют кислород и фтор, в меньшей степени склонен к образованию связей азот, а хлор обычно слишком велик для этого. Водородные связи ответственны за многие широко известные свойства воды и льда.

Свойства металлов и ковалентных каркасных кристаллов можно интерпретировать в рамках представлений о делокализованных молекулярных орбиталях, рассматривая весь исследуемый объем вещества как одну гигантскую «молекулу». Основанная на таких представлениях **зонная теория** позволяет объяснить многие наблюдаемые свойства **проводников, полупроводников и диэлектриков** (изоляторов).

Элементарной структурной ячейкой **силикатов** является кремнекислородный тетраэдр SiO_4^{4-}; такие тетраэдры могут образовывать циклические, цепные, листовые и трехмерные каркасные структуры. Часть атомов кремния способна замещаться алюминием, но при этом компенсация заряда требует введения дополнительных катионов, что приводит к усилению электростатического вклада в химическую связь кристалла. На примере силикатов иллюстрируются четыре из пяти типов связи, обсуждавшихся в данной главе: ковалентная связь между атомами кремния и кислородом в тетраэдрах, вандерваальсовы силы между силикатными листами в тальке, ионное притяжение между заряженными листами и цепочками, а также водородные связи между молекулами воды и силикатными атомами кислорода в глинах. Если включить в этот перечень еще никелевые катализаторы на глиняном носителе, то мы охватим и пятый тип химической связи (металлический).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какого типа силы удерживают молекулы вместе в кристаллах и жидкостях?
2. Почему молекулы галогенов образуют молекулярные кристаллы?
3. Почему углерод и кремний образуют каркасные кристаллы?
4. Что является основной структурной единицей в элементарном боре?
5. Чем объясняется высокая твердость неметаллических ковалентных каркасных кристаллов?
6. Какой физический эффект ответствен за возникновение вандерваальсовых сил притяжения? Чем объясняется вандерваальсово отталкивание? Сравните причины возникновения вандерваальсовых сил притяжения и отталкивания с причинами образования ионных и ковалентных связей.

7. Какое вещество должно иметь более высокую температуру кипения, состоящее из молекул H_2 или CH_4? Объясните ответ.
8. Чем объясняется необходимость рассмотрения вандерваальсовых сил, если они столь невелики?
9. Какое влияние оказывают водородные связи на температуры кипения жидкостей?
10. Какую роль играют водородные связи в образовании кристаллической структуры льда? Какое влияние они оказывают на свойства льда?
11. На основании чего можно сделать вывод, что водородные связи частично сохраняются в жидкой воде?
12. Чем объясняется хорошая растворимость ионных кристаллов в полярных растворителях? Почему они плохо растворяются в неполярных растворителях?
13. Каково координационное число атома в металле с кубической плотноупакованной структурой? В металле с гексагональной плотноупакованной структурой? В металле с объемно-центрированной кубической структурой?
14. Почему металлы располагаются в левой части периодической таблицы?
15. На чем основано утверждение теории делокализованных молекулярных орбиталей в применении к металлам, что весь кристалл металла можно рассматривать как одну гигантскую молекулу?
16. Как теория делокализованных молекулярных орбиталей при объяснении электронного строения металлов приводит к представлению о «зонах» энергетических уровней?
17. Почему бериллий должен был бы обладать свойствами диэлектрика (изолятора), если бы зоны его 2*s*- и 2*p*-молекулярных орбиталей не перекрывались между собой?
18. В чем заключается различие в строении металлов, полупроводников и диэлектриков (изоляторов)?
19. Какое влияние на электропроводность кремния оказывают небольшие примеси бора или фосфора?
20. В чем различие между белым и черным фосфором?
21. Почему алмаз обладает свойствами диэлектрика? Какими свойствами мог бы обладать углерод, если бы он кристаллизовался в объемно-центрированную кубическую структуру?
22. У кристаллов какого типа максимально расстояние между валентной зоной и зоной проводимости – у диэлектриков, металлов или полупроводников? Какой из этих типов кристаллов обладает минимальным расстоянием между валентной зоной и зоной проводимости?
23. Что представляет собой основная структурная единица силикатных минералов?
24. В чем заключается структурное отличие слюды от талька?
25. Какие свойства глин позволяют применять их в промышленном катализе?
26. В чем отличие стекла от кварца?

ЗАДАЧИ

Вандерваальсовы взаимодействия

1. Объясните закономерность, которая наблюдается в ряду температур плавления следующих веществ, состоящих из тетраэдрических молекул: CF_4 90 К; CCl_4 250 К; CBr_4 350 К; CI_4 440 К.
2. Постройте график зависимости энергии вандерваальсова отталкивания [уравнение (14-1)] от расстояния r между атомными центрами. Постройте аналогичный график для энергии вандерваальсова притяжения [уравнение (14-2)]. Постройте суммарную кривую (приближенно) и убедитесь, что она имеет такой же вид, как потенциальная кривая, изображенная на рис. 14-13.
3. Постройте потенциальную кривую вандерваальсова взаимодействия между двумя атомами Kr. Насколько прочна эта вандерваальсова связь? Оцените равновесное расстояние Kr—Kr в твердом криптоне.
4. Молекула RbBr удерживается как единое целое главным образом благодаря ионной связи. Расстояние между центрами ионов Rb^+ и Br^- в этой молекуле равно 2,945 Å. Замкнутые электронные оболочки обоих ионов, Rb^+ и Br^-, имеют конфигурацию благородного газа Kr. Пользуясь потенциальной кривой, построенной при решении задачи 3, оцените энергию вандерваальсова взаимодействия между Rb^+ и Br^- в предположении, что она совпадает с энергией взаимодействия между парой атомов Kr, расстояние между которыми равно 2,945 Å. Что дает преобладающий вклад в энергию этого взаимодействия – отталкивание или притяжение? Какую роль играет энергия вандерваальсова взаимодействия в общей энергии связи в RbBr, равной 377 кДж·моль$^{-1}$? Оцените энергию вандерваальсова взаимодействия Kr Kr при межатомном расстоянии 2 и 1 Å и затем объясните, что препятствует слишком сильному сближению ионов Rb^+ и Br^- в ионном кристалле.

Структура кристаллических веществ

5. Межъядерные расстояния у ионных молекул в газовой фазе значительно меньше, чем в соответствующих кристаллах. Например, межъядерное расстояние в NaCl(г.) 2,36 Å, тогда как в NaCl(тв.) минимальное межъядерное расстояние равно 2,81 Å. Основываясь на рассмотрении рис. 14-9, где изображена структура NaCl(тв.), объясните причину этого явления.
6. Твердый диоксид углерода обнаруживает свойства молекулярного кристалла (он легко сжимается и сублимирует при 195 К), а твердый диоксид кремния (кварц, рис. 14-34) представляет собой неметаллический каркасный ковалентный кристалл (с высокой твердостью и температурой плавления 1883 К). Объясните это различие свойств двух оксидов, учитывая характер σ- и π-связывания в молекулах CO_2 и SiO_2.
7. Сопоставьте структуры алмаза и графита, изображенные на рис. 14-5. а) Модель связи какого типа (металлическая, неметаллическая, ковалентная или вандерваальсова) наилучшим образом описывает связыва-

ние внутри каждого слоя структуры графита?

б) К какому типу принадлежит связь между слоями структуры графита?

в) Объясните, почему графит в отличие от алмаза является очень мягким веществом, хотя, подобно алмазу, он обладает очень высокой температурой плавления.

г) Запишите льюисову структуру произвольного фрагмента отдельного атомного слоя графита.

д) Графит – довольно хороший проводник электричества. Объясните его высокую электропроводность, основываясь на рассмотрении льюисовой структуры, полученной в ответе на предыдущий вопрос. Электроны какого типа (σ или π) обладают большей подвижностью и обусловливают перенос электрического заряда?

8. Замещение атомов цинка и серы в структуре вюртцита (рис. 14-10) на атомы углерода приводит к образованию структуры алмаза (рис. 14-5). Оптические и электрические измерения, проведенные на образцах ZnS, показывают, что зонная щель в этом веществе равна приблизительно 3,6 эВ. Обсудите свойства ZnS на основе использования трех различных моделей связи (неметаллическая ковалентная каркасная модель, модель ионной связи и металлическая модель), которые поочередно применялись к описанию этого вещества.
9. Дайте структурное объяснение тому факту, что кварц образует прочные монокристаллы, асбест имеет волокнистое строение, а слюда – чешуйчатое.
10. Кристаллы какого типа образуются из молекул BF_3 и NF_3? Какие межмолекулярные взаимодействия играют важнейшую роль в каждом случае?
11. Какое соединение должно иметь более высокую температуру плавления, BF_3 или NF_3?

Зонная структура

12. Для возбуждения электронов в кристалле алмаза из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия 5,2 эВ, или 502 кДж·моль$^{-1}$. Свет какой частоты необходим для этого возбуждения? Каким должны быть его длина волны и волновое число? Какой части электромагнитного спектра соответствует такой свет?
13. Пользуясь данными, приведенными в этой главе, решите задачи, аналогичные задачи 12, применительно к полупроводникам – кремнию и германию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brewer L.*, "Bonding and Structures of Transition Metals", Science, **161**, 115 (1968).
2. *Картмелл Э., Фоулз Г. В. А.*, Валентность и строение молекул. Пер. с англ. – М.: Химия, 1979.

3. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.*, Основы неорганической химии. Пер. с англ.– М.: Мир, 1979.
4. *Cottrell A. H.*, "The Nature of Metals", Scientific American, September 1967.
5. *Dasent W. E.*, Inorganic Energetics, Penguin, Middlesex, England, 1970.
6. *Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.*, Rock Forming Minerals, Vols. 1–5, Wiley, New York, 1962.
7. *Gray H. B.*, Chemical Bonds, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1973.
8. *Hill T. L.*, Matter and Equilibrium, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966.
9. *Huheey J. E.*, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 2nd ed., Harper and Row., New York, 1978.
10. *Moore W. J.*, Seven Solid States, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1967.
11. *Mott N.*, "The Solid State", Scientific American, September 1967.
12. *Phillips C. S. G., Williams R. J. P.*, Inorganic Chemistry, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, England, 1965.
13. *Pimentel G. C., Spratley R. D.*, Understanding Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1971.
14. *Purcell K. F., Kotz J. C.*, Inorganic Chemistry, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977.
15. *Reiss H.*, "Chemical Properties of Materials", Scientific American, September 1967.
16. *Wells A. F.*, Structural Inorganic Chemistry, 3rd. ed., Oxford University Press, New York, 1962. [Есть перевод 1-го издания: *Уэллс А. Ф.*, Строение неорганических веществ (структурная неорганическая химия). Пер. с англ.– М.: Издатинлит, 1948.]

Содержание

От переводчика 5
Предисловие 9

ГЛАВА 1. АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ И ИОНЫ 13

1-1. Строение атомов 14
1-2. Изотопы 16
1-3. Молекулы 20
1-4. Силы межмолекулярного взаимодействия 24
1-5. Молекулы и моль 27
1-6. Ионы 29
Температуры плавления и кипения солей 37
1-7. Ионы в растворе 38
1-8. Ионы в газовой фазе 47
Заключение 51
Вопросы для самоконтроля 55
Задачи 57
Литература 61

ГЛАВА 2. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ МАССЫ И ЭНЕРГИИ 62

2-1. Атомные массы, молекулярные массы и моли 64
2-2. Химический анализ: процентный состав и эмпирическая формула соединения 66
2-3. Химические уравнения 70
2-4. Расчеты выхода продуктов реакций 74
2-5. Растворы как химические реагенты 76
Единицы измерения концентрации · молярность и моляльность 76
Задачи, связанные с разбавлением растворов 79
Нейтрализация кислот основаниями 80
Кислотно-основное титрование 85
2-6. Теплоты реакций и закон сохранения энергии 87
Теплоты образования 93
2-7. Законы сохранения 96
Заключение 98
Вопросы для самоконтроля 102
Задачи 104
Литература 112

[illegible] 113

3-1. Гипотеза Авогадро 114
3-2. Давление газа 115
3-3. Закон Бойля–Мариотта, связывающий давление и объем газа 117

Анализ данных о давлении и объеме воздуха при его сжатии 118

3-4. Первый закон Гей-Люссака, связывающий объем газа с его температурой 123
3-5. Объединенный газовый закон (уравнение состояния идеального газа) 127

Нормальные условия температура и давление 131
Идеальное и неидеальное поведение газов 132

3-6. Молекулярно-кинетическая теория газов 132

Давление газа и закон Бойля–Мариотта 135

3-7. Предсказания молекулярно-кинетической теории 139

Размеры молекул 140
Скорость движения молекул 141
Закон парциальных давлений Дальтона 144
Другие предсказания молекулярно-кинетической теории 148

3-8. Реальные газы и отклонения их свойств от свойств идеального газа 150

Заключение 155
Вопросы для самоконтроля 158
Задачи 159
Послесловие к законам газового состояния и атомистической теории 164
Литература 166

[illegible] 167

4-1. Самопроизвольно протекающие реакции 168
4-2. Равновесие и константа равновесия 169
4-3. Общее выражение для константы равновесия 172
4-4. Применение констант равновесия 176
4-5. Единицы измерения концентрации и размерность констант равновесия 182
4-6. Равновесия газов с жидкими или твердыми фазами 184
4-7. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье 188

Влияние температуры 190
Влияние давления 192
Влияние катализатора 194

Заключение 196
Вопросы для самоконтроля 198
Задачи 199
Литература 205

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ 206

5-1. Равновесия в водных растворах 208
5-2. Ионизация воды и шкала pH 210
5-3. Сильные и слабые кислоты 214
5-4. Сильные и слабые основания 220
5-5. Растворы сильных кислот и оснований. Нейтрализация и титрование 223

Титрование и кривые титрования 226

5-6. Равновесия с участием слабых кислот и оснований 229

Индикаторы 233
Влияние диссоциации воды на $[H^+]$ 236

5-7. Слабые кислоты и их соли 236

Буферные растворы 240

5-8. Соли слабых кислот и сильных оснований. Гидролиз 242
5-9. Многоосновные кислоты – кислоты, высвобождающие более одного иона водорода 244
5-10. Равновесия с участием слаборастворимых солей 248

Влияние общих ионов 252
Разделение веществ осаждением 255

Заключение 256
Вопросы для самоконтроля 258
Задачи 261
Литература 266

ГЛАВА 6. ДЕЙСТВИТЕЛЬНО ЛИ СУЩЕСТВУЮТ АТОМЫ? ИСТОРИЯ АТОМИСТИКИ ОТ ДЕМОКРИТА ДО ДЮЛОНГА И ПТИ 267

6-1. Понятие химического элемента 269
6-2. Соединения, горение и сохранение массы 271

Флогистон 273
Сохранение массы 274

6-3. Имеет ли соединение постоянный состав? 275

Закон эквивалентных отношений Рихтера 276
Соединительные веса 276

6-4. Джон Дальтон и его атомистическая теория 279

Атомистические воззрения в Древней Греции 280
Закон постоянных отношений 281
Закон кратных отношений 283

6-5. Равное число молекул в равных объемах. Гей-Люссак и Авогадро 284

Гей-Люссак 284
Авогадро 285

6-6. Канниццаро и рациональный метод вычисления атомных масс 287
6-7. Установление атомных масс тяжелых элементов. Закон Дюлонга и Пти 291
6-8. Валентность (емкость насыщения) и степень окисления 294

Заключение 295
Вопросы для самоконтроля 295
Задачи 297
Послесловие: Джозеф Пристли и Бенджамин Франклин 299
Литература 301

ГЛАВА 7. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ 302

7-1. Ранние схемы классификации элементов 303

Триады Дёберейнера 303
Закон октав Ньюлендса 306

7-2. Основа периодической систематизации элементов 307

Периодический закон Д.И. Менделеева 310

7-3. Современные формы периодической таблицы 313
7-4. Периодичность изменения химических свойств элементов на примере их бинарных соединений с водородом и оксидов 318

Бинарные гидриды 318
Бинарные оксиды 321

Заключение 322
Вопросы для самоконтроля 323
Задачи 324
Послесловие к истории открытия периодической системы элементов 325
Литература 327

ГЛАВА 8. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА 328

8-1. Резерфорд и ядерная модель атома 330
8-2. Квантование энергии 333
Ультрафиолетовая катастрофа 336
Фотоэлектрический эффект 338
Спектр атомарного водорода 339
8-3. Теория Бора о строении атома водорода 344
Энергетические уровни произвольного одноэлектронного атома 349
Необходимость в улучшении теории Бора 350
8-4. Корпускулярные свойства света и волновые свойства материи 352
8-5. Принцип неопределенности 357
8-6. Волновые уравнения 360
8-7. Атом водорода 363
8-8. Многоэлектроные атомы 374
Заключение 375
Вопросы для самоконтроля 377
Задачи 381
Литература 383

ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ 385

9-1. Строение многоэлектронных атомов 386
Относительные энергии атомных орбиталей 387
Орбитальная конфигурация и первая энергия ионизации 391
Сродство к электрону 400
9-2. Типы химической связи 402
Атомные радиусы 403
9-3. Электроотрицательность 405
Заключение 407
Вопросы для самоконтроля 409
Задачи 410
Литература 414

ГЛАВА 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ 415

10-1. Степени окисления 416
Периодическая зависимость степеней окисления 417
10-2. Окислительно-восстановительные реакции 419
10-3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций 423

Метод учета изменений степеней окисления 424
Метод составления полуреакций 425

10-4. Окислительно-восстановительное титрование 428
10-5. Окислительные и восстановительные потенциалы 431
10-6. Химические свойства элементов: металлы с валентными *s*-электронами 432

Группа IA. Щелочные металлы: Li, Na, K, Rb и Cs 432
Группа IIA. Щелочноземельные металлы: Be, Mg, Ca, Sr, и Ba 434

10-7. Заполнение *d*-орбиталей: переходные металлы 437

Строение ионов переходных металлов 438
Окислительные потенциалы 439
Химические свойства отдельных групп: Группы Sc и Ti 440
Группа ванадия и окраска ионов и комплексных соединений 441
Группа хрома и хромат-ион 443
Группа марганца и перманганат-ион 444
Триада железа и платиновые металлы 445
Металлы, используемые в монетных сплавах 446
Химия фотографического процесса 447
Легкоплавкие переходные металлы 449
Закономерности в свойствах переходных металлов 449

10-8. Заполнение *f*-орбиталей: лантаноиды и актиноиды 451
10-9. Заполнение *p*-орбиталей: типические (непереходные) элементы 452

Заключение 456
Вопросы для самоконтроля 457
Задачи 459
Литература 463

464

11-1. Льюисовы структуры 465

Кратные связи 467
Формальные заряды на атомах 468
Некоторые многоатомные молекулы 471
Молекула хлорида аммония 472
Льюисовы кислоты и основания 473
Химическая связь в соединениях элементов третьего периода 475
Резонансные структуры 477
Смысл степеней окисления 482

11-2. Кислотность кислородсодержащих кислот 485
11-3. Метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП) и геометрическое строение молекул 489

Молекулы со стерическим числом более шести 497
Исключения из правил метода ОВЭП 498

Заключение 501
Вопросы для самоконтроля 503
Задачи 504
Литература 508

ГЛАВА 12. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ 509

12-1. Молекулярные орбитали 511
Химическая связь в молекуле H_2 511
Процесс заселения электронами молекулярных орбиталей 517
12-2. Двухатомные молекулы из одинаковых атомов 520
Парамагнетизм и неспаренные электроны 524
Последовательность заселения орбиталей двухатомных молекул 525
12-3. Двухатомные молекулы из разных атомов 532
Фтороводород и фторид калия 532
Дипольные моменты 536
Электронное строение двухатомных молекул общего вида AB 537
Заключение 542
Вопросы для самоконтроля 545
Задачи 547
Литература 549

ГЛАВА 13. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ 550

13-1. Локализованные молекулярные орбитали для BeH_2, BH_3 и CH_4 551
13-2. Мостиковые водородные связи 557
13-3. Теория локализованных молекулярных орбиталей для молекул с неподеленными электронными парами 559
13-4. Простые и кратные связи в соединениях углерода 565
13-5. Бензол и делокализованные орбитали 571
13-6. Полярные и неполярные многоатомные молекулы 579
13-7. Молекулярная спектроскопия 583
Заключение 595
Вопросы для самоконтроля 596
Задачи 597
Литература 599

ГЛАВА 14. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВАХ 600

14-1. Кристаллы элементарных веществ 601
14-2. Ионные кристаллы 607
14-3. Молекулярные кристаллы и жидкости 611

Вандерваальсовы силы 611
Полярные молекулы и водородные связи 618
Полярные молекулы в роли растворителей 621
14-4. Металлы 623
Электронные зоны в металлах 625
14-5. Ковалентные каркасные кристаллы 629
Полупроводники 631
14-6. Твердый каркас планеты Земля – силикатные минералы 632
Цепные структуры 634
Листовые структуры 634
Трехмерные каркасные силикаты 637
Заключение 639
Вопросы для самоконтроля 640
Задачи 642
Литература 643

Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Ст. научный редактор И. Н. Лаврова
Мл. научный редактор Н. Н. Устякова
Художник Е. И. Волков
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Н. Д. Толстякова
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 2683

Сдано в набор 29.07.81.
Подписано к печати 23.02.82.
Формат $60 \times 90^1/_{16}$
Бумага офсетная № 2.
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Объем 20,50 бум. л. Усл. печ. л. 41. Усл. кр.-отт. 82,50.
Уч.-изд. л. 42,17. Изд. № 3/1251.
Тираж 40 000 экз. Зак. 540. Цена 3 р. 80 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
г. Можайск, ул. Мира, 93.

Опечатка

На стр. 365 в табл. 8.1 допущена опечатка в расположении фигурных скобок, относящихся к уровням $4s$, $4p$, $4d$, и $4f$.
Следует читать:

±1/2	$4s$
±1/2	
±1/2	$4p$
±1/2	
±1/2	
±1/2	
±1/2	$4d$
±1/2	
±1/2	
±1/2	
±1/2	
±1/2	
±1/2	$4f$
±1/2	
±1/2	
±1/2	

и т. д.