

БАКАЛАВРИАТ

Н.М. Бажин, В.Н. Пармон

НАЧАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com



Н.М. БАЖИН
В.Н. ПАРМОН

НАЧАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Допущено
УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по специальности
ВПО 04.03.01 (020101.65) – химия
и по направлению 04.00.00 (020100) – химия*

Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com

Москва
ИНФРА-М
2015

УДК 544(075.8)
ББК 24я73
Б16

Ф3
№ 436-Ф3

Издание не подлежит маркировке
в соответствии с п. 1 ч. 4 ст. 11

Рецензенты:

В.В. Болдырев — академик РАН, советник РАН, д-р хим. наук, проф., зав. каф. химии твердого тела Новосибирского государственного университета;
В.В. Еремин — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета

Бажин Н.М., Пармон В.Н.

Б16 Начала физической химии: Учеб. пособие. — М.: ИНФРА-М, 2015. — 332 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — www.dx.doi.org/10.12737/6884.

ISBN 978-5-16-009055-9 (print)

ISBN 978-5-16-102494-2 (online)

В пособии изложены фундаментальные понятия предмета физической химии, основные положения теории атомно-молекулярного строения вещества, квантовой механики, химической термодинамики и кинетики процессов. Математический аппарат пособия адаптирован к изучению студентами-первокурсниками, не владеющими в достаточной степени знаниями высшей математики.

Соответствует вузовской программе подготовки бакалавров по направлению «Химия». Может оказаться полезным для преподавателей химии, учащихся химических колледжей, техникумов и нехимических вузов.

ББК 24я73

ISBN 978-5-16-009055-9 (print)
ISBN 978-5-16-102494-2 (online)

© Бажин Н.М., Пармон В.Н., 2015

ВВЕДЕНИЕ

Изучать химию в вузе обязательно начинают с рассмотрения основных понятий, которые включают в себя первичные сведения о строении атомов и молекул, а также о фундаментальных законах, управляющих химическими превращениями. Все это составляет основу чрезвычайно широкого и достаточно трудного курса, который называют физической химией. Физическая химия относится к числу точных наук, которые позволяют описывать превращения вещества количественно. Курс физической химии традиционно состоит из трех частей: строение вещества, химическая термодинамика и химическая кинетика. Строение вещества включает описание строения атомов и молекул. Химическая термодинамика объясняет причины и направление протекания химических реакций, а химическая кинетика описывает скорости их протекания. Строгое и последовательное изложение курса физической химии требует знания многих разделов высшей математики и современной физики. Как правило, студенты первого курса еще не владеют этими дисциплинами в необходимом объеме. Однако это обстоятельство, которое с первого взгляда делает невыполнимым изложение основ физической химии, предоставляет уникальную возможность создания вводного *понятийного* курса физической химии, именно такого, который и нужен студентам первого курса. Такой вводный понятийный курс должен обеспечивать возможно более доступное и достаточно строгое изучение основных понятий физической химии и сопровождаться применением математического аппарата, как правило, в объеме средней школы с минимальным использованием аппарата высшей математики. Однако даже при такой постановке проблемы создания вводного курса возникают серьезные трудности в восприятии основных понятий. Дело в том, что фундаментальные понятия физической химии появились в результате большой и напряженной работы лучших физиков мира в конце XIX — начале XX в. За свою работу многие из них были удостоены Нобелевской премии. Это очень сложные понятия, которые можно освоить путем только серьезной самостоятельной работы.

Идея чтения широкого вводного курса физической химии в первом семестре первого курса студентам химикам и биологам была осуществлена впервые академиком Д.Г. Кнорре в Новосибирском государственном университете (НГУ), где этот курс уже более 30 лет читается на факультете естественных наук. Для лучшего усвоения лекционного курса был издан соответствующий учебник «Физическая химия» коллективом авторов — Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова и

В.С. Музыкантов (М.: Высшая школа), 1990. Издательство НГУ выпустило к этому курсу ряд задачников. Однако прошедшая в последнее десятилетие перестройка высшего образования и, особенно, средней школы в сторону «упрощения» преподавания многих предметов вынуждает нас к использованию более простых в математическом отношении методов изложения, чем это сделано в вышеупомянутом учебнике, что и послужило причиной попытки написания предлагаемой книги.

Книга состоит из трех частей. Первая часть содержит сведения о строении атомов и молекул, вторая часть посвящена химической термодинамике, а третья — химической кинетике. При изложении материала мы придерживаемся системы единиц СИ для количественной характеристики отдельных понятий. Хотя система СИ и стала сейчас достаточно общеупотребительной, тем не менее во многих областях науки исторически возникли свои единицы измерения, адаптированные к специфике этой области и нередко сильно отличающиеся от системы СИ. Многие такие единицы измерения употребляются и поныне. Поэтому нужно уметь владеть и нестандартными системами единиц.

Авторы приносят свои извинения за то, что им не удалось полностью избавиться от высшей математики, — несколько производных и интегралов они вынуждены были использовать.

Чтобы сделать усвоение курса более доступным для выпускников средней школы, многие результаты представлены качественно, теоретические рассуждения излагаются в упрощенной форме, ряд выводов дается недостаточно математически строго и с точностью до численных коэффициентов.

Мы полагаем, что материал данной книги может быть полезен не только студентам первых курсов химических специальностей. Он может оказаться вполне достаточным для ознакомления с основами физической химии и для студентов химических техникумов и колледжей, а также студентов нехимических вузов, которым нужно иметь общее представление о строении молекул и их реакционной способности. Мы надеемся, что книга будет полезна и преподавателям химии, работающим в школах и в вузах на младших курсах, а также школьникам старших классов, желающим расширить представления в области физической химии.

Авторы благодарны профессорам В.А. Толкачеву, Н.П. Грицану, В.Ф. Плюснину, Р.Ю. Беку, Е.А. Притчиной, П.А. Пуртову, С.Ф. Василевскому за весьма полезные дискуссии по многим разделам книги.

ГЛАВА 1

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Материя в природе присутствует в двух качественно различных формах: вещества и физических полей. Вещество состоит из молекул, молекулы построены из атомов, а атомы состоят из электронов и ядер. Ядра включают в себя протоны и нейтроны. *Электроны, протоны и нейтроны называют элементарными частицами.*

Что касается полей, то существует несколько их видов, в том числе электромагнитное и гравитационное. Посредством полей объекты могут взаимодействовать друг с другом, поля также обеспечивают передачу энергии от одних объектов к другим. В настоящее время твердо установлено, что электромагнитное поле также представляет собой совокупность элементарных частиц, называемых *фотонами.*

В данном разделе мы рассмотрим строение элементарных частиц с более детальным анализом тех свойств, которые потребуются нам при дальнейшем изучении основ физической химии.

1.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Элементарные частицы — это мельчайшие, первичные частицы вещества, которые нельзя разделить на свободные частицы других типов.

В настоящее время это определение перестало быть вполне строгим, и под термином «элементарные» теперь понимают большую группу мельчайших частиц, не являющихся ядрами или атомами. Число элементарных частиц достаточно велико — около 350. Структура элементарных частиц далеко не проста. Такие частицы, как протон и нейтрон, состоят из других частиц — кварков, которые в свободном состоянии не существуют. Не исключено, что частицы устроены по принципу «матрешки» — одна частица включает в себя другие частицы, другие включают третьи и т.д. Несмотря на то, что кварки важны для понимания структуры протонов и нейтронов, мы не будем вдаваться в эту сложную область физики элементарных частиц, которую называют физикой высоких энергий. Для нас важно то, что кварковая структура протонов и нейтронов явно не проявляется ни в строении атомов или молекул, ни в химических процессах. Поэтому при анализе структур химических соединений и их реакций можно ограничиться только четырьмя упомянутыми типами элемен-

тарных частиц, которые наиболее важны при изучении химических соединений и их реакций; это — электроны, протоны, нейтроны и фотоны.

Электрон — легчайшая стабильная элементарная частица, массой $9,10938215(45) \cdot 10^{-31}$ кг, и обладающая отрицательным зарядом, равным $1,602176487(40) \cdot 10^{-19}$ Кл (в скобках указана точность последних цифр).

Численные значения масс, зарядов элементарных частиц и других аналогичных величин, а также мировых постоянных взяты нами из [1]. Заряд электрона является элементарным, меньше его величина заряда быть не может, а заряд любого заряженного тела должен быть кратен заряду электрона. Электрон может существовать («жить») бесконечно долгое время. Что касается размера электрона как элементарной частицы, то он до настоящего времени не определен. Считают, что размер электрона меньше 10^{-18} м.

Следующая важная характеристика электрона, имеющая существенное значение для строения атомов и молекул, — **собственный момент количества движения**. Понятие «момент количества движения» широко используют в классической физике при описании вращений различных тел. Эта величина для вращающихся тел играет ту же роль, что и импульс для тел, движущихся поступательно. Напомним, что под импульсом (p) понимают произведение массы тела (m) на его скорость (v)

$$p = mv. \quad (1.1)$$

Согласно законам Ньютона импульс системы сохраняется, если на нее не действуют внешние силы.

Рассмотрим понятие *момента количества движения* более подробно. С этой целью обратимся к изучению вращательного движения точечной массы m вокруг центра, с которым она связана посредством нити (рис. 1.1). Предположим, что скорость точечной массы равна v . Направление этой скорости благодаря натяжению нити постоянно меняется. Если длина нити равна r , то длина окружности, по которой движется точечная масса, равна $2\pi r$. Отметим, что нить всегда перпендикулярна к направлению скорости частицы. По аналогии с моментом сил можно сказать, что нить играет роль плеча, а импульс частицы mv играет роль силы. Под механическим моментом количества движения (L) понимают произведение плеча (r) на импульс (mv):

$$L = rmv. \quad (1.2)$$

Для примера рассчитаем момент количества движения электрона, предположив, что электрон вращается вокруг ядра с линейной ско-

ростью, равной 10^6 м/с, на расстоянии 0,053 нм от ядра (0,053 нм — среднее расстояние между электроном и ядром в атоме водорода). Используя формулу (1.2), получаем:

$$L = 0,053 \cdot 10^{-9} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6 = 0,48 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Рассчитанная величина дает представление о порядках величин (10^{-34} Дж · с) момента количества движения в микромире.

В отсутствие внешних воздействий момент количества движения системы сохраняется, т.е. он ведет себя так же, как и импульс. Обычно величину L изображают в виде вектора, направленного по оси вращения так, чтобы при наблюдении с конца («носика») этого вектора движение частицы происходило против часовой стрелки (рис. 1.1).

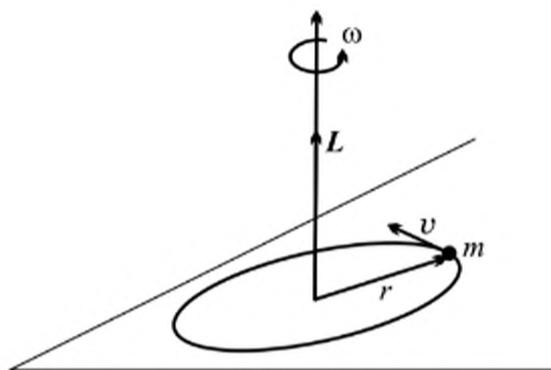


Рис. 1.1. Иллюстрация понятия «момент количества движения»

Для вращающейся частицы обычно вводят понятие *частоты вращения*. Под **частотой вращения** понимают величину, равную числу оборотов вокруг оси вращения за единицу времени t_0 , в качестве которой в системе СИ избрана 1 с. Так как скорость частицы постоянна и равна v м/с, то за одну секунду частица пройдет расстояние, равное $v t_0$. Учитывая, что длина окружности равна $2\pi r$, для частоты вращения (ν) получаем формулу

$$\nu = v/(2\pi r). \quad (1.3)$$

Размерность частоты ν выражена в с^{-1} . Ее численное значение прямо говорит о числе оборотов, совершаемое частицей за 1 с.

Наряду с понятием частоты широко используют понятие *угловой частоты* (угловой скорости). Дело в том, что за один цикл точечная масса проходит угол, равный 2π радиан. Под **угловой частотой** или **угловой скоростью** (ω) понимают количество радиан, проходимых частицей за единицу времени. Ясно, что угловая частота и частота вращения связаны между собой простым соотношением

$$\omega = 2\pi\nu = v/r. \quad (1.4)$$

Размерность угловой частоты ω также равна c^{-1} .

Величину момента количества движения записывают через частоту вращения в виде

$$L = rmv = mr^2 v/r = I \omega, \quad (1.5)$$

где через I обозначена величина, называемая *моментом инерции*,

$$I = mr^2. \quad (1.6)$$

Видно, что формула (1.5) аналогична формуле (1.1), которая определяет импульс тела, участвующего в поступательном движении: момент инерции является аналогом массы, а угловая частота — скорости. Заметим, что такая же аналогия существует и в выражениях для кинетической энергии вращающегося тела и тела, движущегося поступательно. Действительно, величина кинетической энергии (E) вращающейся точечной массы может быть выражена с помощью формул (1.4)–(1.6) в виде

$$E = mv^2/2 = mr^2\omega^2/2 = I\omega^2/2. \quad (1.7)$$

В последнем выражении момент инерции и угловая частота (угловая скорость) во вращательном движении также аналогичны массе и линейной скорости в поступательном.

Понятием момента инерции характеризуют не только материальные точки. Его можно распространить на тела любой формы. Для этого тело мысленно разбивают на совокупность отдельных малых масс (чем они меньше, тем точнее результат расчета), и под моментом инерции тела относительно заданной оси вращения понимают сумму

$$I = \sum_i \Delta m_i r_i^2, \quad (1.8)$$

где Δm_i — малая масса с номером i , r_i — плечо, равное длине перпендикуляра, соединяющего ось с i -й малой массой. В случае свободного вращения в отсутствие внешних сил, действующих на систему, ось вращения обязана проходить через центр масс, чтобы центр масс не менял своего положения в пространстве (или двигался равномерно и поступательно). Положение центра масс обычно определяют следующим образом. Сначала выбирают некоторую ортогональную (прямоугольную) систему координат (x, y, z) . Координаты центра масс (X, Y, Z) находят по формулам

$$X = \sum_i x_i \Delta m_i / M, \quad Y = \sum_i y_i \Delta m_i / M, \quad Z = \sum_i z_i \Delta m_i / M, \quad (1.9)$$

где x_i , y_i и z_i — положение малой массы Δm_i в избранной системе координат, а

$$M = \sum_i \Delta m_i \quad (1.10)$$

представляет собой полную массу тела. Заметим, что суммирование в формулах (1.8)–(1.10) можно заменить интегрированием.

В качестве примера рассчитаем момент инерции молекулы водорода. Молекула водорода состоит из двух атомов водорода. Расстояние между протонами (R) равно $0,0741 \cdot 10^{-9}$ м. Ось вращения проходит перпендикулярно через середину отрезка, соединяющего ядра. Поэтому момент инерции молекулы водорода относительно данной оси вращения равен

$$I = 2M_{\text{H}}(R/2)^2 = M_{\text{H}}R^2/2 = 1,67 \cdot 10^{-27} \cdot (0,0741)^2 \cdot 10^{-18}/2 = \\ = 0,46 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2,$$

где M_{H} — масса атома водорода. Порядок величины 10^{-17} кг·м² характерен для моментов инерции большинства не очень больших молекул.

Вернемся к рассмотрению собственного момента количества движения электрона. Собственный момент количества движения элементарных частиц имеет специальное название — **спин**, что означает вращение. Электрон обладает собственным моментом количества движения, равным

$$\hbar/2 = 0,52728584 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}.$$

Здесь через \hbar обозначена фундаментальная величина, широко используемая при описании явлений микромира — *постоянная Планка*. Вообще говоря, в литературе используют два вида постоянных Планка, обозначаемых как h и \hbar . Они равны

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с};$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}.$$

Заметим, что для краткости обычно под спином электрона (и других частиц) понимают величину момента количества движения, выраженную в единицах \hbar . Например, говорят, что спин электрона равен $1/2$, подразумевая при этом, что он равен $\hbar/2$.

Природу спина электрона объясняет квантовая электродинамика, но углубленное изучение этого вопроса в данной книге невозможно. Поэтому будем считать, что так устроен электрон.

Перейдем к рассмотрению следующих элементарных частиц.

Протон — стабильная элементарная частица массой $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг (в 1836 раз больше массы электрона), обладающая положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Радиус протона близок к $0,8 \cdot 10^{-15}$ м. Протон обладает таким же спином, как и электрон, равным $\hbar/2$.

Нейтрон — элементарная частица с массой, несколько большей (в 1,00138 раз), чем у протона, и равной $1,67492728(29) \cdot 10^{-27}$ кг. Электрического заряда нейтрон не имеет, но момент количества движения равен также $\hbar/2$. По размеру нейтрон близок к протону.

Нейтрон и протон называются **нуклонами**, так как именно из них строятся ядра. Нейтрон может существовать достаточно долго только внутри ядер. Свободный нейтрон нестабилен и распадается на протон, электрон и антинейтрино. Найдено, что время полураспада свободного нейтрона равно 10,6 мин. Понятие «время полураспада» широко нами будет использоваться впоследствии. Поэтому остановимся на нем более подробно.

Под **временем полураспада нестабильных частиц** $\tau_{1/2}$ (нейтронов, ядер, молекул) понимается то время, через которое в системе с нестабильными частицами остается половина исходного числа этих частиц.

Исходное число частиц должно быть при этом достаточно большим. Время полураспада $\tau_{1/2}$ нельзя понимать так, что через два интервала $2\tau_{1/2}$ в системе не останется больше ни одной частицы. Чтобы понять эту особенность времени полураспада, рассмотрим другой пример. Пусть по трассе едут автомашины со скоростью 100 км/ч. В 12:00 все водители получают приказ начать равномерное торможение, причем так чтобы через 10 мин скорость упала на 50 км/ч, т.е. в два раза. Если водители выполняют этот приказ, то через 10 мин скорость машин будет равна 50 км/ч. Еще через 10 мин они остановятся.

С нейтронами дело обстоит иначе: отдельный нейтрон не может распасться наполовину. Никто не может им отдать приказ распадаться или не распадаться. Можно только говорить, что частицы имеют одинаковые шансы распадаться или не распадаться в какой то момент внутри промежутка времени $0 \div \tau_{1/2}$. Но в течение следующего промежутка $\tau_{1/2} \div 2\tau_{1/2}$ шансы распадаться или не распадаться одинаковы, и так далее. Это означает, что несмотря на краткость времени ($\tau_{1/2} = 10,6$ мин) конкретный нейтрон может просуществовать годы. Следовательно, время полураспада всегда нужно относить только к достаточно большому ансамблю частиц. Если наблюдение ограни-

живается только одной частицей, то она может распасться в течение первых 10 сек, но может не распасться и за год. Наблюдение только за одной частицей не информативно. Если нейтронов достаточно много, например $6 \cdot 10^{23}$, то через 10,6 мин их будет $3 \cdot 10^{23}$, еще через 10,6 мин — $1,5 \cdot 10^{23}$, еще через 10,6 мин — $0,75 \cdot 10^{23}$ и т.д. Следовательно, через каждый интервал $\tau_{1/2}$ число частиц уменьшается вдвое. Сказанное можно выразить в виде следующих формул:

$$N(\tau_{1/2})/N(0) = 1/2, \quad N(2\tau_{1/2})/N(\tau_{1/2}) = 1/2, \quad N(3\tau_{1/2})/N(2\tau_{1/2}) = 1/2$$

и т.д.

или

$$N(\tau_{1/2})/N(0) = 2^{-1}, \quad N(2\tau_{1/2})/N(0) = 2^{-2}, \quad N(3\tau_{1/2})/N(0) = 2^{-3} \text{ и т.д.}$$

Здесь в скобках указано время, прошедшее с начала момента наблюдения. Из приведенных равенств видно, что число частиц в момент времени $m\tau_{1/2}$ станет равным

$$N(m\tau_{1/2}) = N(0) \cdot 2^{-m}. \quad (1.11)$$

Полученная формула верна для любых значений m , не обязательно целых. Таким образом, для любого момента времени t можно узнать значение m , т.е. узнать какое значение времени t составляет в единицах $\tau_{1/2}$, а затем рассчитать, сколько частиц останется в системе

$$m = t / \tau_{1/2} \quad (1.12)$$

и

$$N(t) = N(0) \cdot 2^{-m}. \quad (1.13)$$

Обычно полученный закон случайного распада записывают через экспоненциальную показательную функцию, в качестве основания которой используют не число 2, а число $e = 2,718281828\dots$. Тогда (1.13) можно преобразовать, записав число 2 в виде $e^{\ln 2}$, находим

$$N(t) = N(0) \cdot 2^{-m} = N(0) \cdot (e^{\ln 2})^{-m} = N(0) \cdot e^{-m \ln 2}. \quad (1.14)$$

Кривая $N(t)/N(0)$ изображена на рис. 1.2.

Вспоминая, чему равно m , получаем

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-(t/\tau_{1/2}) \ln 2}.$$

Последнюю формулу часто записывают так:

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-t/\tau} = N(0) \cdot e^{-kt}. \quad (1.15)$$

где величина τ носит название *времени жизни*, а величина k — *константы скорости распада*. Время жизни показывает, какой отрезок

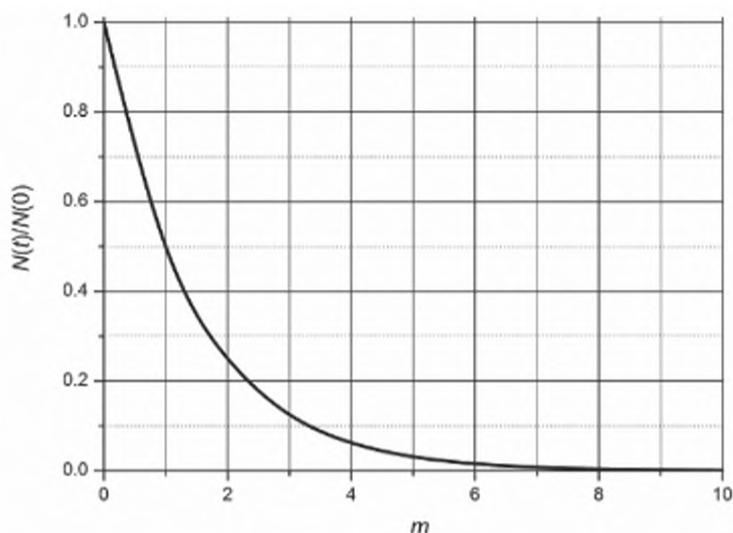


Рис.1.2. Зависимость $N(t)/N(0)$ от m для случайного самопроизвольного распада

времени необходим, чтобы количество частиц уменьшилось в « e » раз. Величины τ и $\tau_{1/2}$ связаны соотношением

$$\tau = \tau_{1/2} / \ln 2, \quad (1.16)$$

т.е. $\tau > \tau_{1/2}$.

Константу скорости распада k определяют через τ :

$$k = 1/\tau = \ln 2 / \tau_{1/2}. \quad (1.17)$$

Выражение (1.15) носит совершенно общий характер и широко используется при описании самых различных случайных процессов. В частности, оно описывает закон радиоактивного распада. Отметим, что чем больше значение k , тем меньше время полураспада и тем быстрее происходит распад.

Фотон — элементарная частица электромагнитного поля. **Электромагнитное поле** представляет собой совокупность электрического и магнитного полей, напряженность и ориентация которых меняются во времени и в пространстве строго определенным образом.

К электромагнитному полю относятся свет и радиоволны. Существование фотонов означает, что электромагнитное поле имеет двойственную (дуальную) природу и его можно представлять либо как совокупность электромагнитных волн, либо как совокупность фотонов. Фотоны не похожи на частицы, рассмотренные нами ранее. Они движутся в вакууме со скоростью света и не обладают массой покоя. Энергия отдельных фотонов E прямо связана с частотой электромагнитного поля ν соотношением, предложенным М. Планком

$$E = h \nu. \quad (1.18)$$

Энергию квантов света часто выражают в единицах, называемых электрон-вольтами (сокращенно — эВ). 1 эВ — это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов, равную 1 В. Выразим эту единицу через джоули:

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

и наоборот

$$1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}.$$

Например, энергия квантов красного света составляет около 2 эВ, зеленого — 2,5 эВ, ультрафиолетового — около 4 эВ. Таким образом, все видимое человеком световое излучение является электромагнитным полем, энергии квантов которого лежат в очень узком диапазоне — 2÷4 эВ.

1.2. ЯДРА И АТОМЫ

Рассмотрим такое понятие, как ядро.

Ядро — частица, состоящая из протонов и нейтронов, которые особыми короткодействующими ядерными силами удерживаются вместе в виде компактного образования размером порядка $10^{-15} \text{ м} = 10^{-6} \text{ нм}$.

Электрический заряд ядра, выраженный в единицах заряда протона (Z), равен количеству протонов в ядре. Ядра с несколькими протонами должны иметь несколько нейтронов, так как они выступают в роли разбавителя, уменьшая электростатическое отталкивание протонов друг от друга и обеспечивая тем самым саму возможность существования ядра. На расстояниях, характерных для размеров ядер, ядерные силы притяжения примерно в 100 раз превышают кулоновские силы отталкивания протонов друг от друга.

Масса ядра определяется числом протонов и нейтронов.

Сумму числа протонов и нейтронов называют **массовым числом** (A).

Спин ядра определяется тем, как складываются спины протонов и нейтронов, так как в зависимости от взаимодействия они могут компенсировать друг друга, а иногда складываться в единый спин. Наиболее распространенные значения спина ядер — 0, $1/2$, 1, но бывают значения и достаточно большие, например спин ядра Sc с массовым числом 48 равен 6.

Размер ядер (в единицах 10^{-15} м) достаточно хорошо описывается формулой

$$r_{\text{я}} = 1,3A^{1/3}. \quad (1.19)$$

Из нее следует, что радиус ядра углерода ($A = 12$) равен $3 \cdot 10^{-15}$ м.

При одном и том же заряде Z количество нейтронов (N) в ядре может быть различным. Например, уже при $Z = 1$ известно шесть типов ядер с $N = 0, 1, 2, 3, 4$ и 6 , но стабильны, т.е. могут существовать сколь угодно долго без самопроизвольного распада, только первые два.

Ядра, отличающиеся только числом нейтронов, называются **ядерными изотопами**. Более тяжелые ядра имеют много изотопов. У стабильных легких элементов число нейтронов обычно близко к числу протонов (до $Z = 40$), а далее отношение числа нейтронов к числу протонов в среднем плавно возрастает, достигая для урана значения 1,6.

Атом — мельчайшая частица, состоящая из одного ядра и одного или нескольких электронов.

Размеры атомов близки к величине 0,1 нм. В литературе для описания атомных размеров получила широкое распространение единица длины **ангстрем** (обозначение Å). Ангстрем равен 10^{-10} м. Если число электронов равно числу протонов в ядре, то атом в целом не заряжен и называется нейтральным. Если это равенство не выполнено, то атом называют **ионом**. Если ион заряжен положительно, его называют **катионом**, а если отрицательно — **анионом**. Масса атома сосредоточена, в основном, в ядре.

Под **химическим элементом** понимают совокупность атомов с определенным зарядом ядра Z .

Нейтральные атомы с определенными числами нейтронов и протонов в ядре называются **нуклидами**. Для обозначения атомов химического элемента (Э) обычно применяют следующую запись: ${}^A_Z\text{Э}$ или ${}^A_Z\text{Э}$, где A — массовое число, Z — заряд ядра, например ${}^{12}_6\text{C}$ или ${}^{12}_6\text{C}$.

Использование значений масс элементарных частиц, ядер или атомов (выраженные в килограммах), далеко не всегда удобно. Поэтому обычно применяют атомную единицу массы.

Прежде всего необходимо определить число Авогадро.

Под **числом Авогадро** (N_A) понимают число атомов изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$, находящихся в 12 г атомов ${}^{12}\text{C}$ *точно*. В настоящее время принято, что число Авогадро равно

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

Атомная единица массы (а.е.м.) равна $1/12$ массы атома (нуклида) углерода ^{12}C :

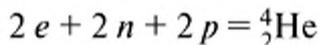
$$\text{а.е.м.} = (1/12) \cdot 12 \cdot 10^{-3} / N_A = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Масса изотопа углерода ^{12}C обязательно включает массу шести электронов. В единицах а.е.м. масса протона равна 1,007, нейтрона — 1,00867, электрона — $5,486 \cdot 10^{-4}$. Ранее, до 1961 г. в качестве а.е.м. использовали $1/16$ массы изотопа ^{16}O . Так как массы электронов обычно невелики, а массы протонов и нейтронов очень близки, то следовало бы ожидать, что массы всех элементов в а.е.м. будут близки к целым числам. В некоторых случаях это действительно имеет место. Например, атомная масса гелия равна практически 4, кислорода — 16, натрия — 23. Тем не менее, чаще наблюдаются отступления от этого правила. Ярким примером может служить хлор, для атомной массы которого приводят значение, равное примерно 35,5. Это связано с существованием атомных изотопов: природный хлор состоит из двух изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$, причем содержание первого составляет примерно 75%, а второго — 25%. Это как раз и приводит к наблюдаемой атомной массе: действительно $35 \cdot 0,75 + 37 \cdot 0,25 = 35,5$. Атомные массы элементов указаны в справочниках с учетом природной распространенности изотопов рассматриваемого элемента.

Имеется еще одна очень важная причина, по которой масса атома не равна сумме масс составляющих его частей. Рассмотрим в качестве примера атом гелия ^4_2He . Масса этого атома равна 4,002602(2) а.е.м. Сумма масс его составляющих равна

$$2 \cdot (5,4858 \cdot 10^{-4} + 1,007276 + 1,008665) = 4,032979 \text{ а.е.}$$

Разность между массами отдельных частиц и массой атома составляет 0,030377 а.е.м. Возникает вопрос, почему это произошло? Оказывается, что в процессе реакции



происходит образование прочно связанных частиц — главным образом протонов и нейтронов в ядре. Представим себе, что образование ядра атома гелия происходит постепенно в процессе соударений. Предположим, что сначала столкнулись нейтрон и протон. В принципе они могут образовать стабильное ядро атома дейтерия. Но на пути этого процесса стоит закон сохранения энергии: протон и нейтрон, сближаясь под действием ядерных сил притяжения, будут очень сильно ускоряться и просто пролетят мимо друг друга, так как энергия взаимодействия перейдет в кинетическую энергию. Следовательно, для образования связи протона и нейтрона необходимо избавиться от кинетической энергии этих частиц; кинетическая энергия должна превратиться в другой вид энергии и покинуть об-

разующуюся частицу. В принципе избыток кинетической энергии можно потерять, излучая свет, возникающий за счет убыли массы обеих частиц в силу эквивалентности массы m и энергии E — по закону Эйнштейна:

$$E = mc^2 \quad (1.20)$$

и

$$\Delta mc^2 = h\nu, \quad (1.21)$$

где Δm — дефект массы, c — скорость света, ν — частота фотонов, излучаемых при образовании ядра.

Итак, под **дефектом массы** Δm понимается разность масс исходных составляющих атома (протонов, нейтронов и электронов) и массы атома. Чем выше дефект массы, приходящийся на один нуклон, тем прочнее связи в ядре.

Обычно дефект массы измеряют в электрон-вольтах. Найдем численную связь между массой и энергией для 1 а.е.м.:

$$\begin{aligned} 1 \text{ а.е.м.} &\Rightarrow 1,66053886 \cdot 10^{-27} \cdot (2,99792458 \cdot 10^8)^2 \text{ Дж} = \\ &= 1,492418 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} \approx 931,494 \text{ МэВ}, (1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}). \end{aligned}$$

На рис. 1.3 показано, как энергия связи в ядре, приходящаяся на один нуклон, зависит от массового числа. Видно, что сначала энергия связи растет, а затем достигает максимума при $A \approx 50-60$ и $Z \approx 26-28$, равного примерно 8,8 МэВ на один нуклон, а затем уменьшается. Мы говорим обычно о связи нуклонов, хотя связь электронов с ядром также приводит к дефекту массы, но этот дефект массы крайне незначителен, так как энергия связи, приходящаяся на один нуклон, гораздо больше энергии связи электрона в атоме, которая для валентных электронов близка к 10 эВ.

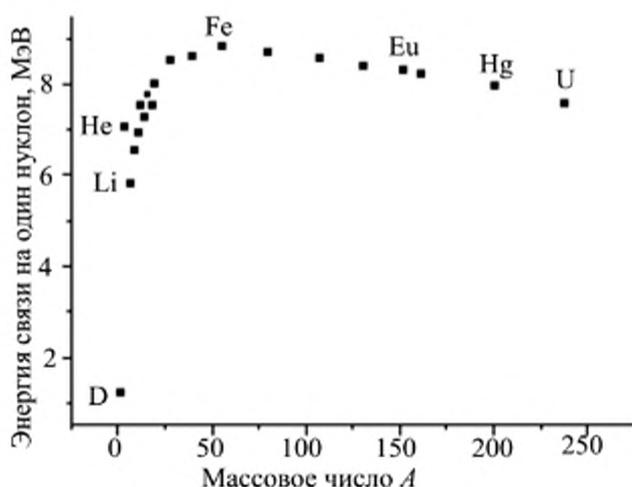


Рис. 1.3. Энергии связи ядер в зависимости от массового числа [2]

Из рис. 1.3 было видно, что наибольшей энергией связи на нуклон обладают ядра атомов железа. Видно, что энергия связи на один нуклон падает для элементов с большими зарядами ядер. Это связано с большим кулоновским отталкиванием протонов в ядре, и поэтому элементы с большим зарядом ядер часто оказываются нестабильными. Для элементов с большим зарядом ядра ($Z > 26$) характерны реакции деления, а для ядер легких элементов — реакции слияния (термоядерный синтез).

Самопроизвольные ядерные реакции сопровождаются выделением огромного количества энергии. Например, слияние 1 г ядер дейтерия в ядра гелия приводит к выделению $5,8 \cdot 10^8$ кДж, в то время как сгорание 1 г водорода в кислороде сопровождается выделением всего лишь 143 кДж.

Литература

1. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 90th edition, — N.Y., 2009–2010.
2. Престон М. Физика ядра. — М.: Мир, 1964.

ГЛАВА 2

ВЕРОЯТНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ, ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА, КВАНТОВАНИЕ, Ψ - ФУНКЦИЯ

В данном разделе мы рассмотрим движение элементарных частиц в их «микром мире», характер которого находится в явном противоречии с нашими «обыденными» представлениями о движении материальных тел. Основными отличиями «мира» микрочастиц от «мира» макроскопических тел являются:

- волновой характера движения элементарных частиц;
- возможность существования систем с дискретными уровнями энергии (квантование энергии).

Открытие дуальности микромира, т.е. проявление в поведении одних и тех же микрообъектов и свойств частицы, и свойств волны, было величайшим открытием физики начала XX в., которое позволило построить стройную и непротиворечивую картину мира, которой мы сейчас пользуемся [1, 2]. Но сначала нам нужно познакомиться с понятием вероятности, поскольку оно играет важную роль в описании микромира.

2.1. ВЕРОЯТНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ

Вероятность (P) — отношение числа реализаций ожидаемого события ($N_{\text{ожид}}$) к общему числу равновозможных реализаций ($N_{\text{общ}}$):

$$P = N_{\text{ожид}} / N_{\text{общ}} \quad (2.1)$$

Чтобы разобраться в этих понятиях, рассмотрим такой пример. Лиса погналась за мышкой, мышка выскочила на полянку и юркнула в норку. Лиса обошла полянку и насчитала на ней 70 норок. Если она будет контролировать только одну норку, то у нее имеется один шанс из 70, что проголодавшаяся мышка выскочит именно из этой норки. Иначе говоря, только одна реализация события (выскакивание мышки) из 70 возможных реализаций может привести к желаемому для лисы результату. Говорят, что вероятность желаемого события равна $1/70$. Если лиса будет контролировать одновременно три норки, то имеется три реализации из 70, что мышка выскочит из контролируемых лисой норок. Говорят, что вероятность лисе пообедать равна $3/70$.

Далее лиса рассуждает: «Я могу контролировать 4 м². Выберу я такое место, где общее число норок на 4 м² максимально». Она находит такое место, где на первом квадратном метре 7 норок (7 н/м²), на втором и третьем — по 4 (4 н/м²) и на четвертом — 3 (3 н/м²). Следовательно, вероятность ожидаемого лисой события равна

$$P = (7 \text{ н/м}^2 \cdot 1 \text{ м}^2 + 4 \text{ н/м}^2 \cdot 2 \text{ м}^2 + 3 \text{ н/м}^2 \cdot 1 \text{ м}^2) / 70 \text{ н} = 18/70.$$

Величина 7 н/м² (а также 4 н/м² и 3 н/м²) называется плотностью норок на поверхности поляны, если ее поделить на полное число норок, то получим величину, которую называют плотностью вероятности. Плотность вероятности на контролируемых лисой 4 м² равна соответственно 7/70 1/м², 4/70 1/м², 4/70 1/м² и 3/70 1/м². Если просуммировать плотность вероятности (умножив каждое слагаемое на 1 м²) по всей площади поляны, то получим 1. Это означает, что рано или поздно из какой-нибудь норки мышка выскочит.

Таким образом, под **плотностью вероятности** (W) понимают отношение числа реализаций ожидаемого события, которые могут произойти на единице площади или объема, к общему числу равновозможных реализаций. Плотность вероятности зависит от пространственной координаты явления. Всю рассматриваемую площадь или объем разделим на отдельные участки, в границах которых плотность вероятности можно считать постоянной. Каждому из участков припишем номер « i ». Плотность вероятности на i -м участке обозначим через W_i . Тогда

$$\sum_i W_i S_i = 1, \quad (2.2)$$

если речь идет о реализации событий на всей площади S , или

$$\sum_i W_i V_i = 1, \quad (2.3)$$

если речь идет о реализации событий во всем объеме V , так как при всех возможных реализациях равнозначных событий желаемое событие обязательно произойдет. В том случае, когда величины S_i и V_i в суммах типа (2.2) и (2.3) становятся очень (бесконечно) малыми, высшая математика предпочитает использовать не термин «суммирование», а термин «интегрирование» и заменяет символ суммы Σ на символ интеграла \int . Если при этом плотность вероятности можно считать непрерывной в зависимости от координаты $W(x, y)$ или $W(x, y, z)$, то вероятность желаемого события следует записать в виде

$$P = \int W(x, y) dS \quad (2.4)$$

или

$$P = \int W(x, y, z) dV, \quad (2.5)$$

где интегрирование распространяется на какую-то часть плоскости или объема. Если интегрирование распространяется на всю плоскость или на весь доступный объем, то результат интегрирования будет равен единице, что эквивалентно соотношениям (2.2) и (2.3). Впоследствии мы еще несколько раз воспользуемся символом интегрирования, но постараемся не злоупотреблять очень удобной символикой высшей математики.

Рассмотрим другое понятие — *произведение вероятностей*. Предположим, что в лесу имеется две поляны, на первой охотится лиса, а на второй поляне — волк, который оказался в точно такой же ситуации в погоне за своей мышкой. На волчьей поляне оказалось 50 норок и волк может контролировать выскакивание мышки из 20 норок. Следовательно, вероятность ожидаемого события для волка равна $20/50$. Заметим, что волчья поляна совершенно независима от лисьей поляны. Поставим теперь вопрос, а какова вероятность того, что и волк, и лиса смогут пообедать на этих полянах. Рассмотрим вопрос о числе реализаций события, которым является в данном случае выскакивание мышки на лисьей поляне и выскакивание мышки на волчьей поляне. Мышки не обязаны выскакивать одновременно. Предположим, что на лисьей поляне мышка выскакивает из норки с номером 1. Тогда у мышки на волчьей поляне имеются 50 вариантов выскочить из норки. Итого 50 вариантов выскакивания мышки. Мышка далее может выскочить на лисьей поляне из норки с номером 2, но на волчьей поляне имеются те же 50 вариантов. Теперь мы имеем 100 вариантов реализации события выскакивания мышек на обеих полянах. Видно, что полное число событий равно произведению числа норок на обеих полянах, т.е. 3500. Количество реализаций события, которое приводит к поставленной цели — обед и лисы, и волка, равно произведению числа норок, контролируемых лисой и волком, а именно: $18 \cdot 20 = 360$. Итак, вероятность пообедать на обеих полянах и волку, и лисе равна: $360/3500$ или $(18/70) \cdot (20/50)$. *Следовательно, число реализаций двух независимых событий равно произведению числа реализаций каждого из событий в отдельности, и вероятность протекания двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из событий в отдельности:*

$$W(\text{обед лисы} + \text{обед волка}) = W(\text{обед лисы}) \cdot W(\text{обед волка})$$

или

$$W_{1+2} = W_1 \cdot W_2. \quad (2.6)$$

Последняя формула может быть распространена на любое количество независимых событий.

2.2. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МИКРОЧАСТИЦ

Впервые понятие квантования ввел в физику М. Планк на рубеже XIX–XX вв. Для объяснения особенностей теплового излучения нагретых тел он был вынужден предположить, что электромагнитная энергия испускается и поглощается только квантами, т.е. отдельными порциями, и что энергия отдельного кванта определяется выражением

$$E = h\nu, \quad (2.7)$$

где ν — частота электромагнитного поля. Видно, что чем выше частота, тем больше энергия кванта света. Внутри видимой части спектра частота и энергия квантов света возрастает при переходе от красного света к фиолетовому и далее к ультрафиолетовому примерно в два раза.

Вскоре после этого А. Эйнштейн использовал понятие кванта света для объяснения явления фотоэффекта на металлах. Приняв гипотезу квантов, оказалось возможным очень легко объяснить, почему интенсивный красный свет не выбивает из металла электроны, а более слабый по интенсивности ультрафиолетовый (УФ) свет может это сделать. Дело в том, что металл удерживает электроны, и пока энергия квантов света не превысит энергию удержания, электроны из металла вылетать не будут. Таким образом, было доказано, что электромагнитные волны обладают одновременно и свойствами частиц.

В тридцатые годы прошлого столетия Луи де Бройль предположил, что если световые волны обладают свойствами частиц, то и, наоборот, микрочастицы могут обладать волновыми свойствами. Чтобы лучше разобраться с волнами материальных частиц, проанализируем сначала некоторые общие свойства волн, которые пригодятся нам в дальнейшем.

Рассмотрим колебания в некоторой сплошной среде, например в воде. Волну на поверхности воды можно возбудить любым периодическим движением. Например, такие волны создает с помощью поплавок рыба, пробующая наживку. Если в постоянном темпе погружать в воду поплавок и вынимать его из воды, то это также создаст волну. Волна будет характеризоваться горбами и впадинами на поверхности воды, и ее можно приближенно описать простым синусоидальным законом. Величину отклонения точки на поверхности воды от положения точки в состоянии покоя называют **амплитудой волны**. Например, изменение амплитуды (A) волны, наблюдаемой на воде вдоль координаты x , мысленно проведенной на поверхности, можно записать в виде

$$A(x) = A_0 \sin x. \quad (2.8)$$

Длиной волны (λ) называют расстояние между двумя соседними максимумами ее амплитуды в пространстве (рис. 2.1).

Волна не является статическим образованием. Очень часто реализуются условия, когда волна имеет возможность распространяться в пространстве с некоторой скоростью. Под **скоростью распространения волны** v понимают расстояние, которое проходит горб волны за единицу времени, в системе СИ — за 1 с.

Следующая важная характеристика волны — частота ν . Под **частотой волны** понимают то, сколько раз за $t_0 = 1$ с амплитуда волны достигает своего максимального значения в некоторой точке наблюдения. Частота имеет размерность 1/с.

Длина волны, ее частота и скорость распространения связаны между собой:

$$\lambda = v / \nu. \quad (2.9)$$

Это соотношение легко вытекает из следующих соображений: за одну секунду волна пройдет расстояние, равное скорости распространения v , и за это же время волна испытает ν колебаний. Поэтому на одно колебание будет приходиться расстояние, равное v / ν , что и выражается формулой (2.9).

Что касается света и любого другого электромагнитного излучения, то длина волны равна

$$\lambda = c / \nu, \quad (2.10)$$

где c — скорость света. Частоты световых колебаний велики, а длины волн достаточно малы по сравнению с размерами окружающих нас

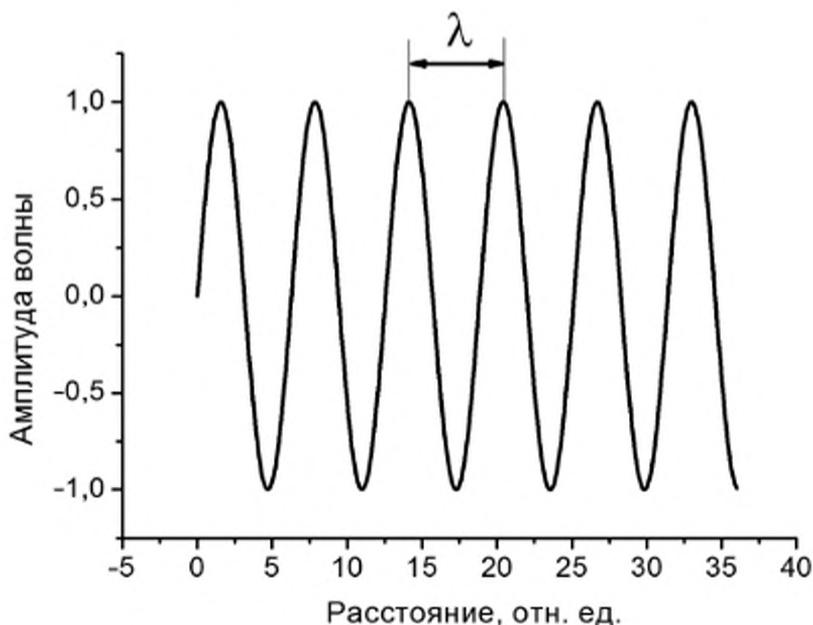


Рис. 2.1. Поведение волны в пространстве

тел. Например, в случае зеленого света длина волны равна 500 нм ($500 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), а частота составляет $6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Время, за которое совершается одно полное колебание, называется **периодом колебания** (T). Период колебания и его частота связаны друг с другом

$$T = 1/\nu. \quad (2.11)$$

Рассмотрим, чем волновые движения отличаются от движения больших частиц, например пуль. Первой отличительной чертой волн является их способность огибать препятствия. Это явление называется **дифракцией**. Очень удобно наблюдать волны на воде.

Предположим, что на пути волны поставлен экран, в котором имеется отверстие (щель) шириной, например, 1 см. Видно, что волна не только проходит через отверстие, но и огибает ее края, создавая далее новую волну (рис. 2.2). Щель в экране можно рассматривать как источник новой волны. Амплитуда колебаний волны по мере распространения и удаления от щели уменьшается. Это схематически показано графиком амплитуды волны в плоскости регистрации.

С достаточно крупными частицами ситуация иная. Рассмотрим, например, пули, вылетающие из ствола пулемета. Будем считать, что экран сделан из материала, не пропускающего пули. Пули, проходя через щель, будут двигаться далее прямолинейно, и на экране регистрации будет видно нерасплывшееся изображение щели — рис. 2.3 (если пренебречь малым количеством пуль, отклонившихся от прямолинейного пути при отражении от краев щели). Пули, в отличие от волн, не способны огибать препятствия.



Рис. 2.2. Прохождение волны через щель



Рис. 2.3. Прохождение пуль через щель

Следующая важная характеристика волн заключается в возможности их **интерференции**, что означает сложение волн. Вновь рассмотрим опять волны на воде. Но теперь перед источником волн поставим экран с двумя щелями (рис. 2.4). Две щели в экране будут фактически представлять собой два источника новых волн. Но волны от этих двух источников распространяются в одном и том же пространстве. Колебание воды в каждой точке будет происходить под действием двух волн одновременно.

Это означает, что амплитуда колебания будет определяться суммой амплитуд колебаний обеих волн. В этом случае картина получится совершенно иной, чем в ситуации с одной щелью. Например, могут существовать точки, в которых складываются два горба двух колебаний, а через полпериода складываются амплитуды впадин.

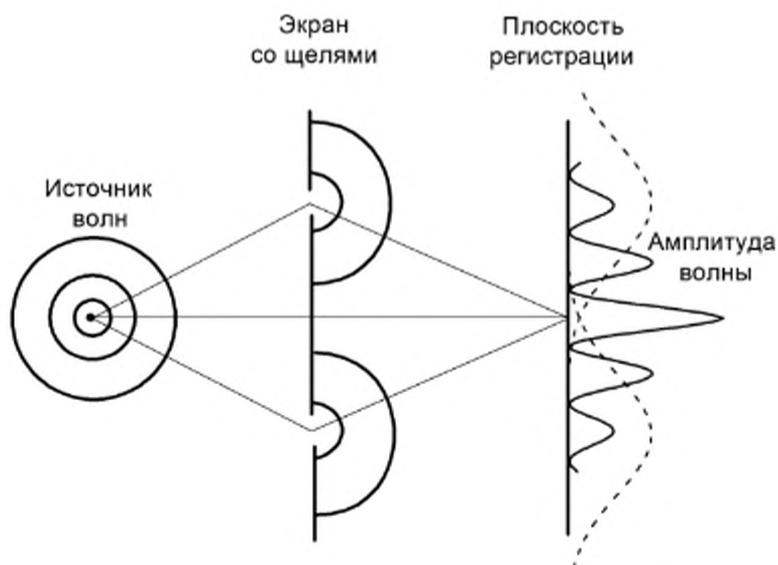


Рис. 2.4. Прохождение волны через две щели

(Про такие два колебания говорят, что они находятся в одной фазе.) Тогда полная амплитуда будет превосходить амплитуду колебаний волн, приходящих от каждой щели.

Представим, например, что в средней точке плоскости регистрации одновременно встречаются два одинаковых по высоте горба и через полпериода — две впадины, также одинаковые по глубине. В точках по соседству горб одного колебания может приходиться на впадину от другого колебания. Тогда в этих точках колебания воды окажутся значительно слабее, а если горб и впадина имеют равные по модулю амплитуды, то вода совсем не будет колебаться. Схематически это явление сложения амплитуд изображено на рис. 2.4. Можно было бы думать, что эта картина возникает естественным путем, как результат сложения двух отдельных волн от каждой из щелей, распространяющихся при открытой одной и закрытой другой щели. Однако это не так. Чтобы в этом убедиться, достаточно сложить амплитуды двух волн, изображенных на рисунке штриховой линией. Видно, что сложение этих колебаний никак не может дать картины, изображенной сплошной линией. Это главная отличительная черта интерференции. При стрельбе по обоим щелям из пулемета возникает два четких пятна и интерференционная картина отсутствует.

Аналогично волнам на воде ведут себя и волны электромагнитного излучения, демонстрируя явления дифракции и интерференции. И не только волны электромагнитного излучения. В соответствии с предположением де Бройля точно так же ведут себя и элементарные (и не элементарные) частицы. Экспериментально было установлено, что потоки частиц ведут себя подобно пучкам света.

Рассмотрим, каким длинам волн соответствует движение частиц в этих пучках. С этой целью преобразуем сначала выражение (2.10) таким образом, чтобы его можно было применить к частицам вещества, которые характеризуются импульсом p :

$$\lambda = c/v = hc/hv = ch/mc^2 = h/mc = h/p. \quad (2.12)$$

Для этого сначала числитель и знаменатель в (2.10) домножим на постоянную Планка h , затем в знаменателе энергию кванта заменим на эквивалентное выражение через массу m частицы в соответствии с уравнением Эйнштейна и далее перейдем к импульсу фотона p в знаменателе. Последнее выражение имеет достаточно общий вид, который допускает его применение и к частицам вещества. Поэтому длина волны материальной частицы (*длина волны де Бройля*) равна

$$\lambda = h/p = h/(mv). \quad (2.13)$$

Если электрон движется со скоростью 10^6 м/с, то для соответствующей ему длины волны де Бройля получим

$$\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} / (9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6) \text{ м} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,73 \text{ нм}.$$

Это уже близко к размерам атомов и молекул. Если, например, рассмотреть материальное тело с массой 50 кг, которое движется со скоростью 2 м/с, то длина волны для него будет равна $6,6 \cdot 10^{-36}$ м. Последняя величина ничтожно мала по сравнению с объектами, среди которых движется это тело. Поэтому мы в своем «макромире» проявления волновых свойств материи не видим.

Как проверить экспериментально, проявляют ли микрочастицы вещества волновые свойства или нет? Характерной особенностью любых волн является их способность огибать препятствия, имеющие размеры порядка длины волны. Например, экспериментально установлено, что волны видимого света способны огибать только такие препятствия, размер которых соизмерим с длиной волны (диапазон 400÷700 нм). Свет не сможет обогнуть книгу, а звуковая волна — может, так как ее длина гораздо больше размеров книги.

Что касается пучков материальных частиц, то вскоре после опубликования статьи де Бройля экспериментально было установлено, что пучки электронов также могут огибать препятствия, соизмеримые по размерам с длиной волны летящих электронов. Следовательно, электроны ведут себя как волны. Это их свойство использовали при создании электронных микроскопов, нашедших широчайшее применение. Волновые свойства проявляют и протоны, и нейтральные частицы, например атомы водорода, молекулы фуллеренов.

Если направлять поток электронов на экран с двумя щелями, то на плоскости регистрации возникнет *интерференционная картина*, причем эта интерференционная картина не зависит от того, летит ли на экран достаточно интенсивный пучок электронов или электроны летят строго по одиночке. Таким образом, интерференционная картина наблюдается даже в случае одиночных электронов. Что же означает появление интерференционной картины в случае отдельно летящих электронов. Нужно сразу отметить, что если предпринять опыт только с одним электроном, то никакой интерференционной картины наблюдать не будем. Электрон, пройдя экран с двумя щелями, в плоскости регистрации попадет только в какую-то одну точку. Если повторить опыт с отдельным электроном, то во втором эксперименте электрон, скорее всего, окажется в иной точке на плоскости наблюдения, чем в первом случае. И только если эксперимент воспроизводить многократно, то получится интерференционная картина, которая наблюдалась бы сразу при эксперименте со многими частицами одновременно. Таким образом, *интерференция* — это свойство отдельной частицы, а не свойство коллектива. Итак, проходя экран с двумя щелями, частица попадает в плоскости на-

блюдения в какую-либо точку только с некоторой вероятностью, соответствующей интерференционной кривой. *Явление интерференции* — это естественный результат взаимодействия частицы с другими телами. Появление электрона в самых различных точках в плоскости наблюдения не позволяет предсказывать его траекторию, и поэтому при описании движения микрочастиц необходимо отказаться от самого понятия траектории и, соответственно, невозможно определить скорость и направление движения частицы. Тем не менее можно говорить о кинетической энергии частицы, и обычно используют понятие средней кинетической энергии.

Далее возникает такой интересный вопрос: можно ли узнать, через какую из двух щелей прошел электрон. Например, чтобы точно знать, через какую щель прошел электрон, можно закрыть одну из щелей, но тогда интерференционная картина исчезнет. В принципе все остальные варианты получения информации о конкретной щели для прохождения электрона приводят к такому же результату. Эта ситуация может показаться неудовлетворительной, но дело в том, что нас интересует конечный результат, который представляет собой интерференционную картину, а для этого информация о конкретной щели, через которую проходит электрон, не нужна. Итак, неизвестно, через какую из двух щелей проходит электрон. Существование интерференционной картины на двух щелях свидетельствует о том, что электрон каким-то образом «знает» о существовании двух щелей, он мог пройти через обе щели одновременно. Следовательно, когда электрон проходит через щели, он ведет себя как волна, когда электрон попадает на экран, он ведет себя как частица. В настоящее время невозможно определенно ответить на вопрос, что собой представляет электрон — волна, частица или что-то иное.

Таким образом, экспериментально установлено, что *частицам материи присущи волновые проявления*. Существует, правда, очень важное различие между световыми волнами и волнами материи: световые волны реально существуют в пространстве как движущийся поток квантов света, а волн материальных частиц как реальных волн, движущихся в некоторой среде, не существует. Волны материальных частиц задаются, как сейчас принято говорить, *волновыми функциями*. Волновые функции существуют только в виде математических выражений, но они описывают реальную реакцию частиц на взаимодействие с другими частицами, объектами или полями. Для их обозначения используют главным образом букву « Ψ » и поэтому волновые функции часто называют *пси-функциями*. Эти волновые функции можно найти, решая *волновое уравнение Шредингера*, рассмотрение которого выходит за рамки нашей книги. В общем случае Ψ -функции имеют комплексную форму и зависят от координат входящих в систему частиц.

Под **волновым движением микрочастиц** следует понимать движение, описываемое волновыми функциями.

Физический смысл в описании микромира имеет величина $|\Psi|^2$, которая представляет собой **плотность вероятности** обнаружить систему в точке с соответствующими координатами частиц, входящих в систему. Знание волновой функции позволяет рассчитать любую информацию о системе, которую можно получить экспериментальным путем. Поэтому в принципе можно не ставить задачу образного описания системы на качественном уровне, а ограничиться знанием волновой функции, так как любая образная картина никогда не будет точно соответствовать истинному положению вещей ввиду того, что мы вынуждены подходить к описанию микромира с макроскопических позиций. Более того, качественное описание микромира, в отличие от описания с помощью Ψ -функций, может носить индивидуальный характер. Тем не менее мы полагаем, что качественное описание микромира служит полезным дополнением к Ψ -функции и позволяет подходить к решению проблем на интуитивном уровне.

Итак, *волновой характер движения микрочастиц — это закон природы!* Так устроен мир!

2.3. КВАНТОВАНИЕ. ОПИСАНИЕ ПРОСТЕЙШИХ СИСТЕМ

Рассмотрим теперь проблему квантования.

Под **квантованием какой-либо величины** понимают возможность для этой величины принимать только некоторые фиксированные значения внутри определенного диапазона.

Это еще одно существенное отличие микромира от макромира. В макромире энергия, импульс, момент количества движения тела могут изменяться непрерывно внутри доступного диапазона значений. В микромире в определенном диапазоне значений разрешены только некоторые фиксированные значения. Это не означает, конечно, что в микромире всегда существуют только дискретные значения. В одном диапазоне значений величина принимает только дискретные значения, а в другом — может принимать непрерывные.

Рассмотрим, почему в определенных условиях в микромире, например, энергия частиц принимает не непрерывно любые значения энергии, а дискретные. Для этого более детально обратимся к описанию взаимодействия между частицами. Для описания взаимодействий в стабильных системах, например, в атомах, молекулах, удобно использовать представление о потенциальных ямах, к рассмотрению которых мы сейчас и переходим.

Потенциальные ямы

Обратимся к простейшей микрочастице — атому водорода. Этот атом состоит из массивного ядра и легкого электрона. Поэтому в хорошем приближении можно считать, что у неподвижного атома ядро практически не двигается и движется только электрон. Электрон и протон притягиваются друг к другу с силой, определяемой *законом Кулона* (силами тяготения пренебрегаем ввиду их малости). В системе единиц СИ этот закон имеет вид

$$F(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2) = -Ce^2/r^2, \quad (2.14)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,854187817 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Коэффициент C введен для ускорения записи. Он равен

$$C = 1/(4\pi\epsilon_0). \quad (2.15)$$

Нас будет интересовать энергия взаимодействия электрона и протона, если расстояние между ними равно r . Под энергией взаимодействия $U(r)$ мы будем понимать работу сил электрического поля, которую нужно совершить при удалении электрона из точки, находящейся на расстоянии r от ядра, в бесконечность. Так как при смещении на малое расстояние dr эта работа равна $F(r)dr$, то полная работа будет вычисляться с помощью интеграла

$$U(r) = -\int_r^{\infty} Ce^2 / r^2 dr = -Ce^2 / r \quad (2.16)$$

или

$$U(r) = -1,44/r, \quad (2.17)$$

где $U(r)$ дано в эВ, а r — в нм. Величина r в формулах (2.16) и (2.17) может принимать любые значения. Зависимость энергии взаимодействия электрона и протона от расстояния между ними («потенциальная яма») изображена на рис. 2.5. (Наряду с атомом водорода часто рассматривают и водородоподобные атомы с одним электроном, у которых заряд ядра больше единицы и равен Z , например, He^+ , Li^{2+} и т.д.) Если в пустом пространстве существуют электрон и протон, то под действием силы Кулона они начнут сближаться и возникнет атом водорода. Если ранее энергия системы «электрон + протон» при бесконечном расстоянии между ними была равна нулю, то в связанном состоянии она будет меньше нуля (часть энергии излучается в процессе сближения в виде фотонов). Это общее правило: у частиц, связанных в атом или молекулу, энергия состояния отрицательна по сравнению с нулевой энергией частиц, разведенных на бесконечно большое расстояние. Электрон в атомах и молекулах движется в потенциальных ямах, созданных взаимодействием электрона с осталь-

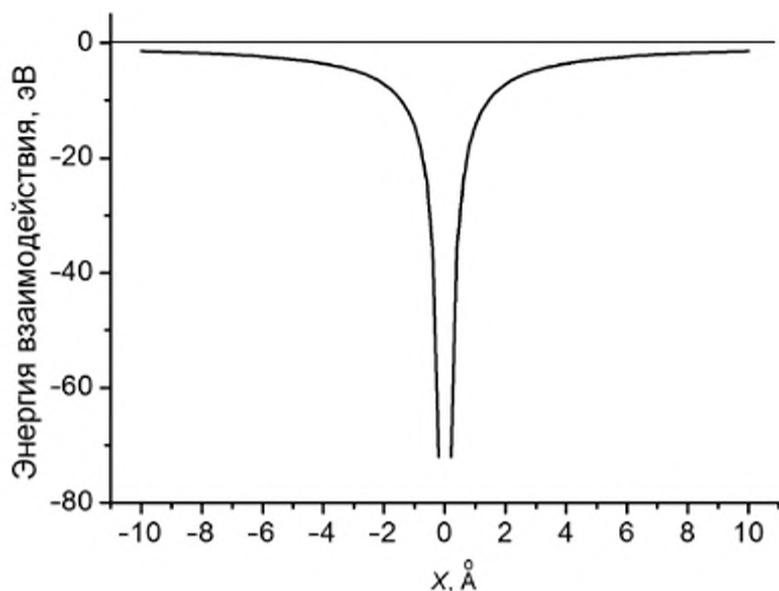


Рис. 2.5. Энергия взаимодействия электрона и протона

ными частицами. Понятие потенциальной ямы имеет ключевое значение при описании поведения частиц в атомах и молекулах.

Чтобы разобраться в движении электрона в потенциальной яме, образованной кулоновским взаимодействием протона и электрона, рассмотрим сначала самую простую яму — прямоугольную с бесконечно высокими стенками и шириной a (рис. 2.6). Бесконечно глубокая яма не встречается в природе. Но ее рассмотрение крайне полезно, так как поведение микрочастицы в такой яме качественно

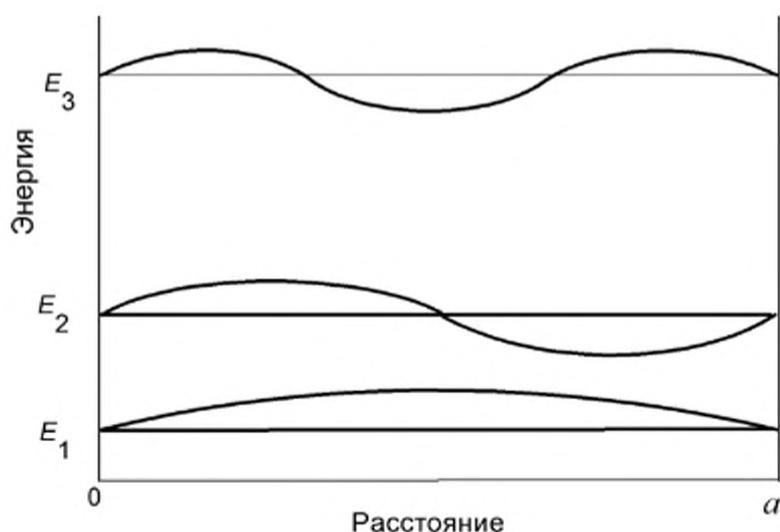


Рис. 2.6. Волновые функции и уровни энергии, описывающие стационарное движение микрочастицы в прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками

описывает многие черты поведения электронов в атомах и молекулах, а также поведение ядер в молекулах. Это связано с тем, что движение микрочастиц (электронов и ядер) в молекулах есть не что иное, как движение в потенциальных ямах, не являющихся, конечно, прямоугольными и бесконечно глубокими. И хотя реальные потенциальные ямы имеют другую форму и глубину, основные качественные черты поведения микрочастицы в бесконечно глубокой яме проявляются и для реальных систем. Главное отличие бесконечно глубокой ямы с вертикальными стенками от других потенциальных ям заключается в том, что частица, находясь в такой яме, не может проникнуть в пространство вне ямы.

Бесконечно глубокая прямоугольная потенциальная яма

Пусть в бесконечно глубокой прямоугольной яме находится микрочастица с энергией E . Будем считать, что энергия частицы сохраняется постоянной во времени. Поэтому в яме установится «стационарное» (не меняющееся во времени) волновое движение микрочастицы, как, например, у маятника, не имеющего трения в подвеске и при отсутствии сопротивления воздуха. Стационарная волна отличается от нестационарной (бегущей) тем, что максимальная амплитуда колебаний в какой-либо точке в стационарной волне не меняется во времени, но зависит от координаты.

Согласно установленному де Бройлем закону, микрочастица в потенциальной яме будет проявлять волновые свойства, причем эти свойства у стабильных систем должны быть постоянными во времени. Так как частица не может покинуть пределы потенциальной ямы, то и волна не может выйти за пределы ямы. За пределами ямы интенсивность волны должна равняться нулю. Учитывая, что волна должна быть непрерывной как внутри ямы, так и вне ее, мы приходим к выводу, что на краях ямы амплитуда волны также должна всегда равняться нулю. Это будет возможно только в том случае, если волна стационарна и если на ширине ямы a укладывается целое число полуволн. Применим это требование к волне де Бройля.

Если кинетическая энергия частицы равна E , то легко найти, что ее импульс равен

$$p = \sqrt{2mE} \quad , \quad (2.18)$$

так как

$$E = mv^2/2 = m^2v^2/2m = p^2/2m. \quad (2.19)$$

Для длины волны де Бройля в соответствии с (2.12) получаем

$$\lambda = h / \sqrt{2mE} , \quad (2.20)$$

а ее половина равна

$$\lambda / 2 = h / (2\sqrt{2mE}) . \quad (2.21)$$

Так как на ширине ямы должно укладываться целое число полу-волн, то должно выполняться равенство

$$a = n\lambda/2, \quad (2.22)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Подставляя в последнее выражение $\lambda/2$ из (2.21), находим

$$a = nh / (2\sqrt{2mE}) . \quad (2.23)$$

Из уравнения (2.23) следует, что выражение для разрешенных уровней энергии имеет вид

$$E_n = n^2 h^2 / (8ma^2). \quad (2.24)$$

Таким образом, микрочастице разрешены не любые, а только некоторые «дискретные» или «квантованные» значения энергии, которые определяются выражением (2.24) при целых значениях n . Значения n называют квантовыми числами.

В общем случае под **квантовыми числами** понимают целые или полуселые числа, которые определяют значения физических величин, характеризующих квантовые системы.

Следует отметить, что необходимость квантования энергии возникла как результат движения микрочастицы в ограниченном пространстве. Если бы стенок не было, то величина a равнялась бы бесконечности и энергия микрочастицы могла бы принимать любые значения, что и имеет место для свободной частицы.

Итак, **квантование уровней** энергии обусловлено требованием стационарности волнового движения частицы при ограничениях на свободу перемещения частицы в пространстве.

Следует заметить, что это правило для квантовых чисел не является единственным для сложных атомных и молекулярных систем. В этих случаях нужно привлекать дополнительные подходы, рассмотрение которых выходит за рамки нашей книги.

Отметим, что при $n = 1$ на длине ямы укладывается $1/2$ волны де Бройля, при $n = 2$ — целая длина волны и, следовательно, эта волна один раз в середине ямы обращается в нуль (см. рис. 2.6). В этом случае говорят, что *волновая функция имеет узел*. При следующем

значении n волна де Бройля два раза обращается в нуль внутри отрезка $0 - a$ (см. рис. 2.6). Итак, *число узлов (нулей) волновой функции внутри потенциальной ямы равно $n - 1$* . И наоборот, если известно число узлов, то можно судить о номере уровня энергии.

Заметим, что уровень энергии с $n = 0$ не может существовать, так как в этом случае волны де Бройля не существует вовсе — состояние с $n = 0$ отвечает нулевой энергии и отсутствию частицы в яме.

Поэтому даже в наинизших возможных энергетических состояниях в потенциальной яме частицам присуще движение. Состояние системы, отвечающее наинизшему возможному уровню энергии, называется **основным**.

Остальные уровни энергии называют возбужденными. Атомы и молекулы обычно находятся в основных состояниях, если расстояние между основным и первым возбужденным уровнями велико.

Если прямоугольная яма не одномерна, а двумерна, то движение ограничено как по ширине, так и по длине ямы. Это означает, что движение будет описываться волнами де Бройля двух типов: одна существует вдоль оси x , а другая — вдоль оси y . Следовательно, будет два квантовых числа, значения которых определяют общий уровень энергии: n_x и n_y в виде

$$E(n_x, n_y) = n_x^2 h^2 / (8ma_x^2) + n_y^2 h^2 / (8ma_y^2),$$

где a_x и a_y — ширины ямы вдоль осей абсцисс и ординат соответственно.

Возможность совершать движение вдоль той или иной оси координат называют **степенью свободы**. Двумерная яма имеет две степени свободы. Движение ограничено по обеим степеням свободы, и соответственно имеется два квантовых числа. Вывод: *количество квантовых чисел, которое описывает состояние системы, равно числу ограниченных для перемещений степеней свободы движения системы*. Аналогичное выражение для трехмерной ямы состоит из трех слагаемых.

Оценим порядок расстояний между квантовыми уровнями энергии, которые могут существовать у микросистем и у макросистем.

Пусть электрон движется в яме размером $a \approx 1 \text{ \AA}$. Тогда

$$E_2 - E_1 = 3h^2 / (8ma^2) = 1,8 \cdot 10^{-17} \text{ Дж} = 150 \text{ эВ}.$$

Для сравнения: средняя тепловая энергия молекул составляет при комнатной температуре $4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ или $0,026 \text{ эВ}$.

Применим теперь квантовый подход к макроскопическому телу. Пусть макроскопическое тело имеет массу 50 кг и движется внутри отрезка шириной 1 м . Тогда

$$E_2 - E_1 = 0,3 \cdot 10^{-68} \text{ Дж} = 2 \cdot 10^{-50} \text{ эВ.}$$

Последняя величина гораздо меньше тепловой энергии молекул, и поэтому квантование энергии в макроскопической ситуации никак не проявляется. Отсюда следует, что действительно явление квантования существенно только для микромира.

Обратимся к формуле (2.24) для уровней энергии E_n микрочастицы в бесконечно глубокой яме. Из нее вытекают важные качественные следствия:

1. Энергия частицы в яме быстро (пропорционально a^{-2}) уменьшается с ростом ширины ямы a .
2. Энергии уровней в яме постоянной ширины с ростом числа n возрастают как n^2 .

Отсюда следует, что если ширина ямы не постоянна, а будет, например, расширяться, то скорость роста энергии уровней, соответствующих значениям n , будет замедляться.

Для иллюстрации этого вывода рассмотрим простейшую колебательную систему, которую мы будем называть *осциллятором*.

Осциллятор

Под **осциллятором** понимают систему связанных упругими силами масс, способную к колебательному движению. Понятие осциллятора крайне важно для описания колебаний атомов в молекулах. Рассмотрим модельный осциллятор, состоящий из массы, соединенной с массивной стенкой с помощью пружинки (рис. 2.7), благодаря которой масса может колебаться около положения равновесия с расстоянием от стенки, равным l_0 . Такой осциллятор может рассматриваться в качестве модели связей типа О–Н или С–Н, где атом малой массы (Н) присоединен к массивным атомам (О или С), а роль пружинки выполняют соответствующие химические связи. Если массу m сместить на расстояние l , то для удержания шарика в этом положении к системе необходимо приложить силу F , равную по закону Гука

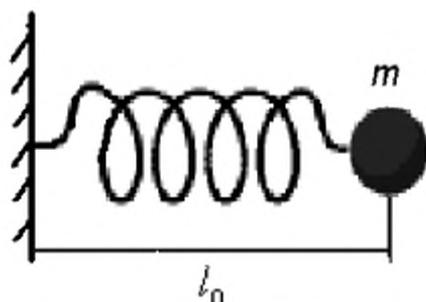


Рис. 2.7. Модель простейшего осциллятора

$$F = k(l - l_0) = kx, \quad (2.25)$$

где для величины отклонения шарика от положения равновесия введено обозначение:

$$x = l - l_0. \quad (2.26)$$

Величину k называют **константой упругости** или **силовой постоянной** осциллятора. Осциллятор, подчиняющийся уравнению (2.25), называют *идеальным* или *гармоническим*.

Найдем выражение для потенциальной энергии идеального осциллятора. Под потенциальной энергией осциллятора будем понимать величину работы, которую необходимо совершить над осциллятором, чтобы перевести его из положения равновесия ($x = 0$) в положение с $x \neq 0$. В случае осциллятора, так же как и в случае кулоновского взаимодействия в атоме водорода, сила, действующая на массу, меняется в зависимости от расстояния. Поэтому для вычисления потенциальной энергии U необходимо взять интеграл

$$U = \int_0^x kx dx = kx^2 / 2. \quad (2.27)$$

Эта зависимость представляет собой параболу.

Для получения выражений для квантовых уровней энергии в осцилляторе проведем аналогию с бесконечно глубокой ямой. Для этого каждому уровню энергии осциллятора сопоставим свою бесконечно глубокую яму со своей индивидуальной шириной (рис. 2.8). С этой целью будем считать, что для n -го уровня энергии осциллятора величина E_n в бесконечно глубокой яме равна потенциальной энергии осциллятора, а ширина бесконечно глубокой ямы равна разности расстояний между точками потенциальной кривой осциллятора на уровне энергии E_n (см. рис. 2.8). Тогда, приравнявая

$$U = ka^2/2 \quad (2.28)$$

к E_n

$$ka^2/2 = E_n, \quad (2.29)$$

получаем выражение для ширины ямы на уровне E_n :

$$a^2 = 2E_n/k. \quad (2.30)$$

Подставляя выражение для a^2 в формулу для уровней энергии в бесконечно глубокой яме (2.24), получаем

$$E_n = kn^2h^2/(16mE_n). \quad (2.31)$$

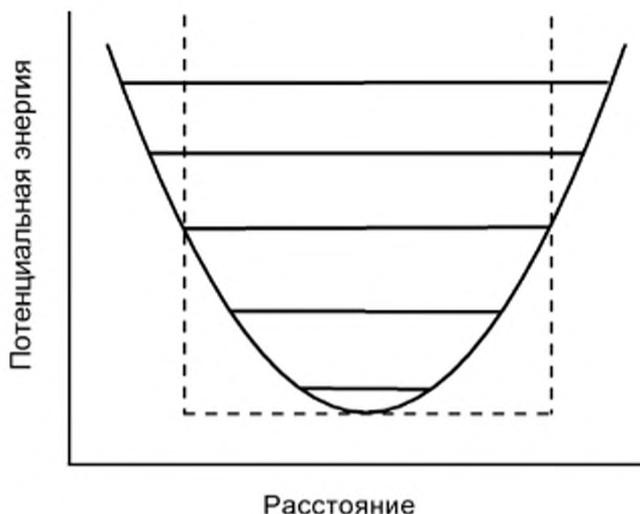


Рис. 2.8. Уровни энергии осциллятора
Штриховой линией проведена эффективная для уровня с $n = 2$ бесконечно глубокая потенциальная яма с вертикальными стенками

Отсюда находим качественное выражение для уровней энергии осциллятора:

$$E_n = nh\sqrt{\frac{k}{m}} / 4. \quad (2.32)$$

Из (2.32) следует, что уровни энергии в осцилляторе отстоят друг от друга на равные интервалы (см. рис. 2.8). Точная теория приводит к близкому выражению:

$$E_n = h\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (2.33)$$

где собственная частота осциллятора равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (2.34)$$

Квантовые числа для осциллятора могут принимать значения

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Отметим, что для осциллятора точная теория разрешает существование состояния с $n = 0$ в отличие от бесконечно глубокой ямы.

Таким образом, положения квантованных уровней энергии, найденное путем приближенной оценки и точной теории, отличаются, в основном, численным коэффициентом в выражении для уровней энергии. Для наших целей можно считать ситуацию удовлетворительной, *важно знать на качественном уровне следующее:*

- 1) согласно (2.34), частота осциллятора пропорциональна \sqrt{k} и $(1/\sqrt{m})$, т.е. корню квадратному из величины силовой постоянной, и обратно пропорциональна корню квадратному из массы колеблющейся частицы;
- 2) согласно (2.33), расстояния между уровнями осциллятора строго одинаковы (эквидистантные) и пропорциональны частоте осциллятора;
- 3) энергия основного состояния осциллятора с $n = 0$ равна $h\nu/2$.

Обсудим порядки величин колебательного движения атомов в молекулах на примере связи О—Н. Частота колебаний ν атома Н в связи О—Н равна примерно 10^{14} с^{-1} . Отметим, что это значение является одним из самых высоких для химических связей, так как обычно частоты колебаний в молекулах лежат вблизи 10^{13} с^{-1} . Регистрацию колебательного движения в молекулах осуществляют с использованием электромагнитного излучения. Частоты порядка 10^{13} с^{-1} принадлежат к инфракрасному (ИК) диапазону спектра. Но эти единицы не очень удобны в практической работе и исторически очень часто используют значение частоты, выраженное в см^{-1} .

Возникла эта единица частоты следующим образом. Согласно выражению (2.10), частота и длина волны электромагнитного излучения связаны между собой. Воспользовавшись этим соотношением и введя новое обозначение для $1/\lambda$, получим

$$\nu = c/\lambda = c\omega_e, \quad (2.35)$$

где

$$\omega_e = 1/\lambda. \quad (2.36)$$

Если ν выразить в единицах с^{-1} , а скорость света — в $\text{см}/\text{с}$, то ω_e будет иметь размерность см^{-1} . Величина ω_e удобна тем, что она пропорциональна частоте ν и, следовательно, энергии квантов электромагнитного излучения. В единицах см^{-1} частота осциллятора О—Н равна примерно 3300 см^{-1} .

Частота колебаний связи С—Н очень близка к частоте колебаний связи О—Н и равна приблизительно 3000 см^{-1} . Частота связи С=О находится вблизи 1600 см^{-1} . Уменьшение частоты колебаний осциллятора С=О по сравнению с частотой осциллятора С—Н обусловлено большей массой колеблющихся частиц в соответствии с выражением (2.34).

Ротатор

Теперь оценим значения уровней энергии для вращающихся частиц. Вращение присуще многим молекулам, находящимся в самых разнообразных условиях. Например, двух- и многоатомные моле-

кулы в газовой фазе обязательно вовлечены во вращательное движение. Поэтому понимание процессов вращения существенно при описании поведения молекул.

В целях простоты описания проанализируем простейшую систему, моделирующую двухатомную молекулу. Рассмотрим вращение двух одинаковых связанных масс (m) вокруг оси, проходящей через общий центр масс (рис. 2.9). Такая система с хорошей точностью моделирует вращение двухатомных молекул и носит название *ротатор*. **Ротатором** называют линейную структуру, состоящую из двух или более жестко связанных между собой масс. Мы ограничимся рассмотрением ротатора из двух одинаковых масс, жестко связанных невесомым стержнем. Будем считать, что расстояние между массами равно $2R$. Момент инерции такого ротатора (см. рис. 2.9) в соответствии с (1.6) будет равен

$$I = 2mR^2 = MR^2, \quad (2.37)$$

где M — сумма обеих масс.

Из рис. 2.9 следует, что при последовательных поворотах на 180° осциллятор будет совпадать сам с собой. Это означает, что волны де Бройля при повороте в интервале $0 \div 180^\circ$ должны быть идентичны волнам в интервале $180^\circ \div 360^\circ$, так как повороты в этих пределах физически неотличимы. Это возможно, если при повороте в интервале $0 \div 180^\circ$ укладывается целое число полувольт де Бройля. Фактически последнее утверждение сводит задачу о ротаторе к задаче о движении частицы в бесконечно глубокой яме.

Обратившись к выражению для квантованных уровней энергии в бесконечно глубокой яме (2.24), видим, что для того, чтобы им воспользоваться, необходимо величины m и a выразить через параметры ротатора. С этой целью величину m выразим через момент инерции в соответствии с (2.37), а величину a заменим на πR . Получаем

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8(I/R^2) \cdot (\pi R)^2} = \frac{\hbar^2}{2I} n^2. \quad (2.38)$$

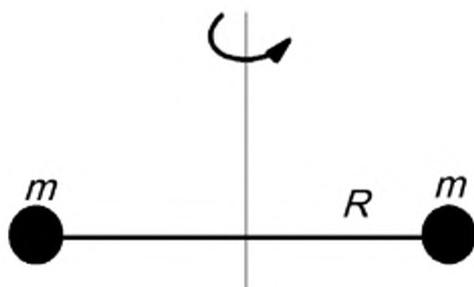


Рис. 2.9. Модель простейшего ротатора

Выражение несколько расходится с результатом точной теории для пространственного ротатора

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (2.39)$$

где квантовое число n заменено квантовым числом J . Тем не менее достоинство нашего приближенного рассмотрения в том, что оно позволяет путем простого расчета предсказывать зависимость уровней энергии от момента инерции $\sim 1/I$ и от квантового числа $\sim J^2$. Величину

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.40)$$

называют вращательной постоянной. Ее характерное значение лежит вблизи $2 \cdot 10^{-3}$ эВ или 15 см^{-1} . Отметим, что при рассмотрении вращательного движения молекул единицы измерения см^{-1} также очень популярны.

Литература

1. Фейнман Р. Характер физических законов. — М.: АСТРЕЛЬ, 2012.
2. Каганов М. Из чего все состоит // Наука и жизнь. 2003. № 10. С. 20.

ГЛАВА 3

АТОМ ВОДОРОДА

В этом разделе мы рассмотрим электронное строение атома водорода, волновые функции основного и возбужденных состояний [1].

3.1. УРОВНИ ЭНЕРГИИ АТОМА ВОДОРОДА

Состояние электрона в атоме водорода будут описывать три квантовых числа, так как в атоме водорода движение электрона ограничено в пространстве сферически-симметричной кулоновской ямой по всем трем осям пространственных координат. Тем не менее в силу сферической симметрии энергия электрона зависит только от одного квантового числа. Так как потенциальная яма для электрона с ростом энергии быстро расширяется (см. рис. 2.5), то следует ожидать сгущения уровней энергии к нулевому значению. Если энергия электрона будет положительна, то энергия может принимать любые значения и квантование будет отсутствовать.

Используя выражение для уровней энергии в бесконечно глубокой яме, можно получить приближенное выражение для уровней энергии и в атоме водорода. Так как энергия взаимодействия определяется выражением (2.16)

$$U(r) = -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r),$$

то для ширины ямы на n -м энергетическом уровне можно записать

$$a = e^2 / (4\pi\epsilon_0 |E_n|).$$

Подставляя это выражение в формулу для уровней энергии в бесконечно глубокой яме, находим:

$$|E_n| = \frac{n^2 h^2 16\pi^2 \epsilon_0^2 |E_n|^2}{8me^4}.$$

Отсюда, учитывая отрицательность значений энергии, получаем качественное выражение для уровней энергии в атоме водорода:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\pi^2 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.1)$$

Точная формула для квантованных уровней в водородоподобных атомах имеет вид

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (3.2)$$

где Z — электрический заряд ядра. Квантовое число n принимает значения 1, 2, 3,

В этом выражении для нас главным является следующее:

1) положение уровней энергии с ростом заряда ядра изменяется пропорционально Z^2 ;

2) положение уровней энергии зависит от n пропорционально $1/n^2$.

Следовательно, по мере роста квантового числа n уровни энергии сгущаются (рис. 3.1).

Положение уровней энергии в атоме водорода отсчитывают от состояния, в котором электрон и протон разведены на бесконечно большое расстояние и не имеют кинетической энергии. Это означает, что для удаления электрона на бесконечность от протона с уровня с энергией E_n необходимо совершить работу, равную $-E_n$.

Величину минимальной работы, которую необходимо затратить для удаления электрона из наинизшего, основного состояния атома, называют **потенциалом ионизации атома**.

Это определение применимо не только к атому водорода, но и к атомам всех остальных типов. Потенциал ионизации обозначают

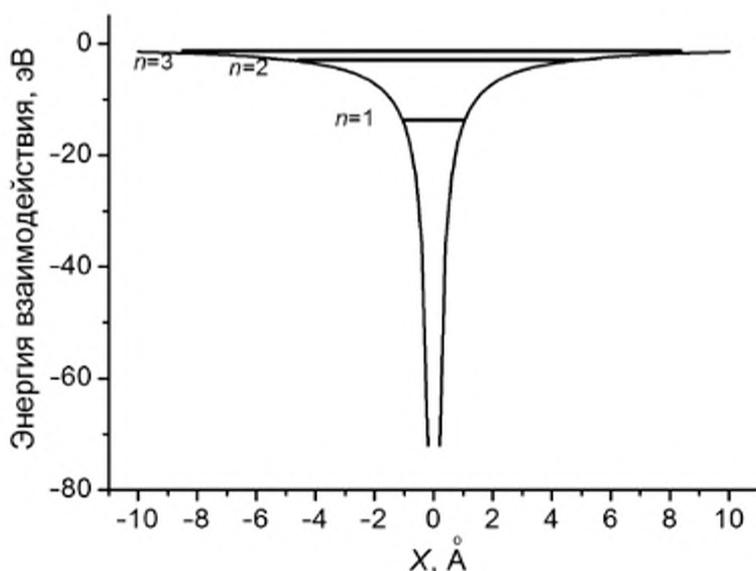


Рис. 3.1. Уровни энергии в атоме водорода

через I , причем всегда $I > 0$. Для атома водорода потенциал ионизации равен 13,6 эВ. Энергия уровня основного состояния с $n=1$ и $Z=1$ равна

$$E_1 = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -13,6 \text{ эВ.}$$

Энергии возбужденных состояний в атоме водорода легко рассчитать по формуле

$$E_n = -13,6/n^2 \text{ эВ,}$$

полагая $n \geq 2$. Энергия первого возбужденного состояния с $n=2$ равна $-3,4$ эВ.

Разность между отдельными уровнями энергии называют **энергией возбуждения** или **энергией перехода** из одного состояния в другое.

Для переходов между уровнями энергии в атоме водорода можно записать такое выражение:

$$\Delta E = 13,6(1/m^2 - 1/n^2) \text{ эВ.}$$

Разность энергий между первым возбужденным состоянием и основным составляет 10,2 эВ.

Общее правило для вычисления изменения значений различных функций $\Delta\Phi$: из величины, относящейся к *конечному* состоянию ($\Phi_{\text{кон}}$), вычитают величину, характеризующую *начальное* состояние ($\Phi_{\text{нач}}$):

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}} \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) будет использовано в самых различных разделах нашего курса.

3.2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ АТОМА ВОДОРОДА

Теперь рассмотрим волновые функции, описывающие движение электрона в атоме водорода. Так как движение электрона происходит в трехмерном пространстве, то волновые функции должны зависеть от трех пространственных координат. В качестве таковых далеко не всегда используют прямоугольную систему координат x , y и z . В зависимости от характера взаимодействий между рассматриваемыми частицами используют такие системы координат, в которых решения наиболее оправданы исходя из физических соображений. Для описания движения электрона в пространстве в случае атома водорода наиболее удобны так называемые сферические координаты, так как

система обладает сферически-симметричным потенциалом взаимодействия электрон — ядро. В этих координатах положение электрона в пространстве задается с помощью трех величин r , θ , и φ (рис. 3.2), где r — расстояние от начала координат до электрона, θ — угол между направлением на электрон и осью z , φ — угол между проекцией прямой, соединяющей ядро и электрон, на плоскость xu и осью x . Система координат x , y и z — прямоугольная. Задание координат r , θ , и φ так же однозначно определяет положение электрона в пространстве, как и задание координат x , y , z . Использование сферической системы координат для описания движения электрона в атоме водорода обусловлено тем, что в атоме водорода энергия взаимодействия между электроном и ядром зависит только от расстояния между этими частицами и не зависит от направления.

С помощью рис. 3.2 можно связать прямоугольные и сферические координаты

$$\begin{aligned}x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \\y &= r \sin \vartheta \sin \varphi, \\z &= r \cos \vartheta.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Итак, волновые функции электрона в атоме водорода будут зависеть от сферических переменных r , θ , и φ в соответствии с тремя степенями свободы.

Квантование движения электрона при $E < 0$ происходит по всем трем степеням свободы. Действительно, электрон не может далеко уйти по r от ядра, так как это не позволяют сделать стенки ямы, возникающей благодаря кулоновскому притяжению между электроном и ядром. Значения θ и φ ограничены по определению. Поэтому вся совокупность пространственных волновых функций электрона характеризуется наборами из трех квантовых чисел. Для характеристики состояний электрона используют квантовые числа n , l , m . Число n называют **главным квантовым числом**, оно определяет величину энергии стационарного состояния. Число l называют **побочным**, или (**орбитальным**, или **азимутальным**) квантовым числом. Оно определяет момент количества движения атома. Число m называют **магнит-**

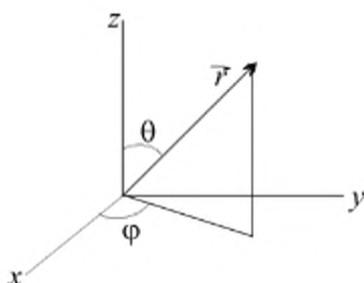


Рис. 3.2. Сферическая система координат

ным квантовым числом. Оно определяет поведение атома в магнитном поле.

Напомним, что в атоме водорода энергия взаимодействия между ядром и электроном зависит только от расстояния и не зависит от углов. Следовательно, движение по радиусу и по углам можно рассматривать независимо друг от друга. Это означает, что волновая функция представляет собой произведение волновых функций, зависящих от радиуса $R(r)$, азимутального угла $Y(\vartheta)$ и экваториального угла — $\Phi(\varphi)$. Выражения для волновых функций $Y(\vartheta)$ и $\Phi(\varphi)$ при описании движения по углам должны обладать периодическим характером в зависимости от углов.

Полная волновая функция для атома водорода имеет вид

$$\Psi = \Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi). \quad (3.5)$$

Конкретные математические выражения для ряда волновых функций приведены в приложении 3.1. Они получены путем точного решения *волнового уравнения Шрёдингера*.

Волновые функции отдельных электронов в атомах или в молекулах часто называют **атомными (АО)** или **молекулярными орбиталями (МО)**. Слово «орбиталь» используется вместо слова «орбита» для того, чтобы подчеркнуть отличие в характере движения микрочастицы от макроскопического тела. При движении по орбите для макроскопических тел существуют строго определенные траектории с определенными скоростями. Зная начальные условия, при движении по орбите можно рассчитать весь последующий путь рассматриваемого тела. В микромире движение подчиняется вероятностному описанию, где нельзя указать определенных траекторий или скоростей. Можно говорить только о плотности вероятности обнаружения электрона в некоторой точке, задаваемой величиной $|\Psi|^2$ или о вероятности (W) обнаружения электрона в некотором объеме V , которую можно рассчитать, взяв интеграл от плотности вероятности по рассматриваемому объему:

$$W = \int_V |\Psi|^2 dV. \quad (3.6)$$

Если решить задачу о нахождении конкретных выражений Ψ -функций для атома водорода, то можно найти, что величина l при данном n может принимать значения от нуля до $n - 1$ различающиеся на единицу: $0, 1, 2, \dots, n - 1$, а величина m — от $+l$ до $-l$ через единицу $l, l - 1, l - 2, \dots, 2, 1, 0, -1, -2, \dots, -(l - 2), -(l - 1), -l$. Видно, что все квантовые числа принимают только целые значения.

Обозначения орбиталей с различными квантовыми числами l приведены в табл. 3.1. История возникновения буквенных обозначений связана с атомной спектроскопией. Первые четыре обозначения произошли от начальных букв английских слов, которые характеризуют спектральные серии атомов. Начиная с $l = 4$ атомные орбитали обозначают в алфавитном порядке.

Таблица 3.1

Буквенное обозначение атомных орбиталей

l	0	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
Исходное слово	<i>sharp</i>	<i>principal</i>	<i>diffuse</i>	<i>fundamental</i>		

Для характеристики атомных орбиталей обычно указывают главное квантовое число, а вместо числа l используют соответствующую букву из табл. 3.1. Например, если рассматривается орбиталь $3p$, то это означает, что рассматривается орбиталь с главным квантовым числом, равным 3, и с орбитальным квантовым числом, равным 1, и т.д.

3.3. ФОРМА АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

При обсуждении химических свойств атомов и молекул — строения и реакционной способности — большую помощь в качественном решении того или иного вопроса может оказать представление о пространственной форме атомных орбиталей. В общем случае АО записываются в комплексной форме, но, используя линейные комбинации комплексных функций, относящихся к одному и тому же уровню энергии с главным квантовым числом n и с одинаковым значением орбитального момента l , можно получить выражения в действительной форме, которые можно изобразить в реальном пространстве.

Рассмотрим последовательно ряд АО в атоме водорода.

Наиболее просто выглядит волновая функция основного состояния Ψ_{1s} . Она имеет сферическую симметрию

$$\Psi_{1s} \sim \exp(-\alpha r). \quad (3.7)$$

Величина α определяется выражением

$$\alpha = Z/a_0, \quad (3.8)$$

где величина

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / (me^2) = 0,529 \text{ \AA} \quad (3.9)$$

называется *радиусом Бора*. Боровский радиус говорит о характерных размерах атомов. Величина $1/\alpha$ определяет масштаб характерного спада функций Ψ_{1s} в одноэлектронных атомах

$$1/\alpha = a_0 / Z. \quad (3.10)$$

Из (3.10) видно, что размер одноэлектронных атомов сжимается по мере роста заряда ядра обратно пропорционально значению Z . Например, в атоме He^+ волновая функция будет спадать в два раза быстрее, чем в атоме водорода с характерным расстоянием, равным $0,265 \text{ \AA}$.

График зависимости Ψ_{1s} от расстояния приведен на рис. 3.3. Максимум функции Ψ_{1s} находится в нуле. Нахождение электрона внутри ядра не должно вызывать большого удивления, так как ядро нельзя представлять в виде непроницаемой сферы.

Максимальная вероятность обнаружить электрон на некотором расстоянии от ядра в основном состоянии атома водорода приходится на $r = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Эту величину можно найти следующим образом. Вероятность найти электрон в некотором малом объеме ΔV равна $|\Psi|^2 \Delta V$. Объем ΔV полагаем настолько малым, что значение волновой функции можно считать постоянным в пределах этого малого объема. Нас интересует вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра в тонком слое толщиной Δr . Так как вероятность нахождения электрона на расстоянии r не зависит от направления и конкретное направление нас не интересует, то нужно найти вероятность пребывания электрона в очень тонком сферическом слое толщиной Δr . Так как значение $|\Psi|^2$ легко вычисляется, нам необходимо

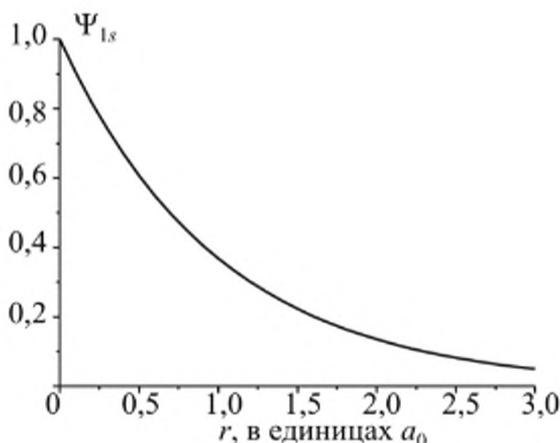


Рис. 3.3. Зависимость Ψ_{1s} от расстояния. Значения функции нормированы на ее величину в при $r = 0$

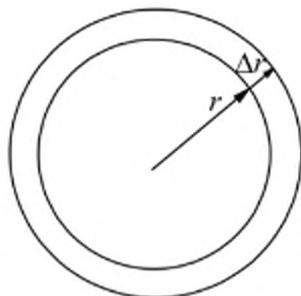


Рис. 3.4. Схема вычисления объема сферического слоя

найти объем сферического слоя, который обозначим через ΔV . Он равен разности объемов двух шаров с радиусами r и $r + \Delta r$ (рис. 3.4):

$$\Delta V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi[(r + \Delta r)^3 - r^3].$$

Так как Δr мало по сравнению с r , то при вычислении величины $(r + \Delta r)^3$ можно ограничиться первыми двумя слагаемыми. Тогда для объема сферического слоя получим

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r. \quad (3.11)$$

Последнее выражение можно получить и более простым способом. Так как Δr мало по сравнению с r , то объем сферического слоя можно принять равным произведению площади сферического слоя на его толщину (см. рис. 3.4). Площадь сферы равна $4\pi r^2$, а толщина Δr . Произведение этих двух величин дает то же выражение (3.11).

Итак, вероятность W найти электрон в этом слое равна

$$W = |\Psi_{1s}|^2 \Delta V = |\Psi_{1s}|^2 4\pi r^2 \Delta r = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 \Delta r. \quad (3.12)$$

Выражение для Ψ_{1s} взято из приложения 3.1. Если считать величину Δr постоянной, то максимум приведенной функции наблюдается при $r = a_0$.

Если хотят узнать, какова вероятность W обнаружить электрон в объеме V , то необходимо проинтегрировать плотность вероятности обнаружения электрона по этой области пространства в соответствии с выражением (3.6).

Например, какова вероятность обнаружить электрон в атоме водорода в сферической области пространства с центром в ядре и с радиусом a_0 . Тогда

$$W = \int_V |\Psi_{1s}|^2 dV = \int_0^{a_0} |\Psi_{1s}|^2 4\pi r^2 dr = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{a_0} e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr = 0,323.$$

Здесь величина dV в процессе вычислений заменена на $4\pi r^2 dr$ по аналогии с (3.11), так как волновая функция зависит только от расстояния и поэтому интегрировать по углам не нужно ввиду отсутствия угловой зависимости интегрируемой функции.

Качественное представление о распределении волновой функции в пространстве дает изображение атомных орбиталей в виде облаков, причем, чем интенсивнее цвет, тем выше значение Ψ -функции. Орбиталь Ψ_{1s} будет выглядеть так (рис. 3.5):

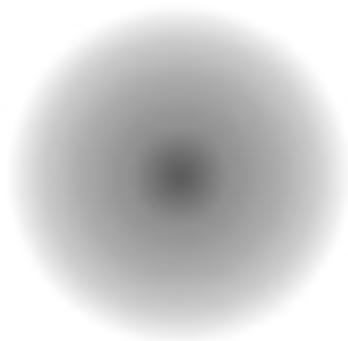


Рис. 3.5. Изображение 1s-орбитали атома водорода в виде облака

Орбиталь $2p_z$ в виде облака изображена на рис. 3.6.

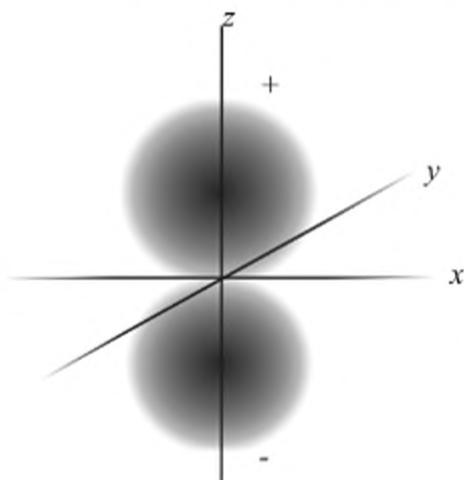


Рис. 3.6. Изображение $2p_z$ -орбитали атома водорода в виде облака

Аналогичным образом в виде облака будет выглядеть распределение электронной плотности, которое можно найти, умножив плотность вероятности $|\Psi_{1s}|^2$ на заряд электрона. В этом случае иногда говорят о размазывании электрона. Однако это ни в коей мере не означает, что мы имеем дело с размазыванием электрона по пространству — никакого реального размазывания электрона по пространству не происходит, и поэтому атом водорода нельзя представлять в виде ядра, погруженного в реальное облако отрицательного заряда [1].

Однако такие изображения в виде облаков используют редко, а гораздо чаще используют линии, чтобы создать представление об угловой зависимости Ψ -функций. Для этого рассчитывают значения Ψ -функции на сфере, проведенной на некотором расстоянии от ядра. Затем рассчитанные значения откладывают на радиусах с указанием знака Ψ -функции для наиболее информативного для данной Ψ -функции плоского сечения. Например, орбиталь $1s$ обычно изображают в виде окружности (рис. 3.7).

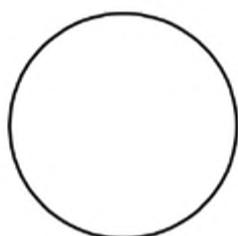


Рис. 3.7. Форма $1s$ -орбитали.
Построена на сфере некоторого радиуса

На рис. 3.8 $2p_z$ -орбиталь построена на сфере некоторого радиуса. Для получения пространственной картины необходимо произвести вращение фигуры относительно оси z . Индекс « z » при записи функции указывает на ориентацию функции вдоль оси « z ». Знаки «+» и «-» соответствуют знакам Ψ -функции. Значения $2p_z$ -функции положительны в той области пространства, где z -координата положительна, и отрицательны в той области, где z -координата отрицательна.

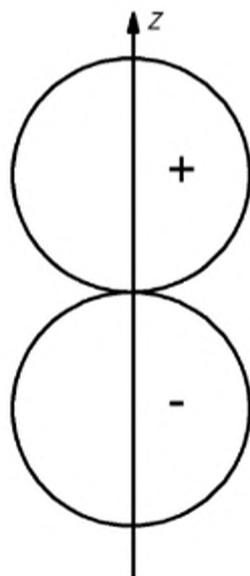


Рис. 3.8. Форма $2p_z$ -орбитали.
Построена на сфере некоторого радиуса

Аналогичная ситуация и в случае остальных p -орбиталей. Например, $2p_x$ -орбиталь ориентирована вдоль оси x и положительна в той части пространства, где координата x положительна, и ее значения отрицательны там, где значения координаты x отрицательны (рис. 3.9).

Изображение волновых функций с указанием знака имеет важное значение для качественного описания реакционной способности химических соединений, и поэтому изображения типа приведенных на рис. 3.9 встречаются в химической литературе наиболее часто.

Рассмотрим теперь d -орбитали (рис. 3.10). Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} выглядят эквивалентным образом. Их ориентация и знаки определяются нижними индексами: индекс xy показывает,

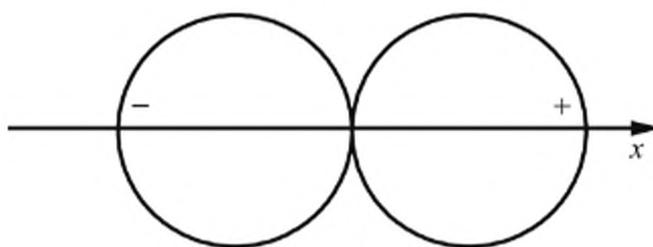


Рис. 3.9. Форма $2p_x$ -орбитали. Построена на сфере некоторого радиуса

что орбиталь ориентирована под углами в 45° по отношению к осям x и y и что знак Ψ -функции положителен там, где произведение индексов x и y положительно.

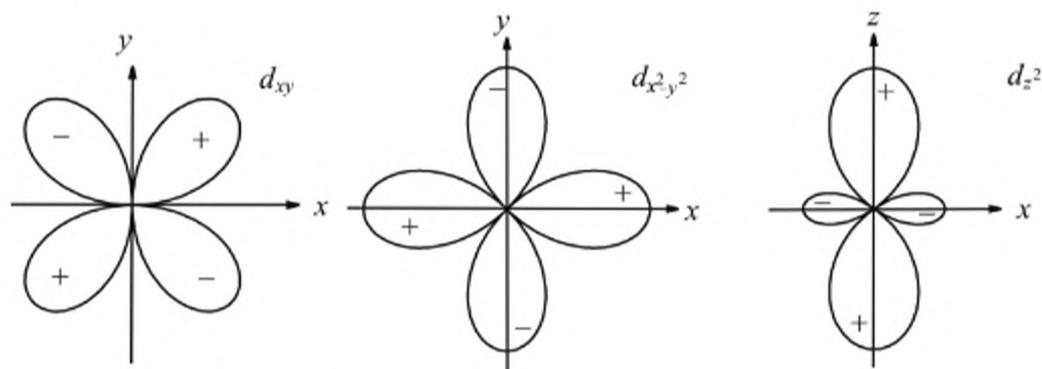


Рис. 3.10. Форма d -орбиталей. Построены на сфере некоторого радиуса

Похожим образом дело обстоит и с остальными d -орбитальями. Изображение d -орбиталей, приведенное на рис. 3.10, наиболее часто встречается в литературе. Видно, что орбитали d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} не являются эквивалентными. Эквивалентными являются только орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Если для описания структуры молекулы необходимо использовать пять эквивалентных d -орбиталей, то их можно построить, используя линейные комбинации орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} [2, 3].

3.4. ВЫРОЖДЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ В АТОМЕ ВОДОРОДА

Все состояния с одним и тем же значением n в атоме водорода имеют одинаковую энергию. Такие состояния называются **вырожденными**. В случае атома водорода степень вырождения равна n^2 . Действительно, если главное квантовое число равно n , то тогда величины l и m равны:

l	0		1		2		...	$n-1$	
									$n-1$
									$n-2$
									...
									2
			1		1				1
m	0		0		0				0
			-1		-1				-1
					-2				-2
									...
									$-(n-2)$
									$-(n-1)$
Количество	1	+	3	+	5	+	+ ... +	$2n-1$	= n^2

Следовательно, число вырожденных состояний в атоме H резко растет с номером уровня энергии n как n^2 . Отметим, что наше рассмотрение степени вырождения распространялось только на три квантовых числа. В действительности описание электронных или ядерных квантовых систем с помощью волновых функций, зависящих только от трех пространственных координат, для каждой частицы является неполным. При полном описании необходимо указывать также и значение так называемой спиновой переменной. Если спин частицы равен I , то спиновая переменная σ может принимать только дискретные значения, равные $I, I-1, I-2, \dots, -(I-2), -(I-1), -I$, т. е. отличающиеся последовательно на единицу, начиная с наибольшего.

Например, в случае электрона или протона, спин которых равен $1/2$, возможные значения спиновой переменной $+1/2$ и $-1/2$. Измерение проекции спина электрона в атоме на любую ось в любой точке пространства нам всегда давало бы два результата: $+1/2$ или $-1/2$ с той или иной вероятностью.

В случае дейтрона ядерный спин $I=1$ и ядерная спиновая переменная принимает значения, равные 1, 0 и -1 . Это означает, что результат измерения проекции спинового момента дейтрона всегда были бы только 1, 0 или -1 .

Ψ -функции отдельных электронов в атомах или в молекулах с указанием величины спиновой переменной электрона обычно записывают в виде произведения Ψ -функции, зависящей от пространственных координат, на так называемую спиновую функцию, так как спиновая переменная не зависит от пространственных координат

электрона. Представление волновой функции электрона в виде произведения координатной и спиновой функций отвечает выражению (2.6) о плотности вероятности двух независимых величин. Поэтому в случае атома водорода каждое состояние, характеризуемое одним набором квантовых чисел n , l и m , будет вырождено еще дважды по спиновой переменной электрона. Таким образом, если электрон находится в атоме водорода на уровне энергии с главным квантовым числом n , то степень вырождения этого уровня равна $2n^2$.

3.5. УСТОЙЧИВОСТЬ АТОМА ВОДОРОДА

Очень важен вопрос, почему электрон не падает на ядро, несмотря на то, что существует кулоновское притяжение со стороны ядра. Оказывается, что существование стабильного атома водорода можно объяснить только в рамках волновых представлений.

Прежде чем обсуждать этот вопрос, нужно более внимательно посмотреть на то, что понимается под энергией состояния $1s$, или, иначе говоря, из каких вкладов состоит эта энергия. Дело в том, что полная энергия E_{1s} электрона в поле ядра является суммой потенциальной ($U_{\text{пот}}$) и кинетической ($U_{\text{кин}}$) энергий. Потенциальную энергию можно оценить достаточно просто: она равна, в среднем, потенциальной энергии двух зарядов, расстояние между которыми равно наиболее вероятному внутри атома — a_0 .

$$U_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -27,2 \text{ эВ.}$$

Следовательно, кинетическая энергия, которая всегда положительна, и которую можно рассчитать из уравнения

$$E_{1s} = U_{\text{пот}} + U_{\text{кин}},$$

составляет по абсолютной величине половину от потенциальной

$$U_{\text{кин}} = (1/2) |U_{\text{пот}}|, \quad (3.13)$$

и равна $U_{\text{кин}} = +13,6$ эВ. Это довольно значительная величина. Полученное на примере атома водорода соотношение (3.13) между потенциальной и кинетической энергиями справедливо, как показывает точная теория, для любых атомных и молекулярных систем.

Теперь предположим, что электрон стал падать на ядро. Это означает, что электрон будет двигаться в среднем ближе к ядру по сравнению с ситуацией в состоянии $1s$. Примем для определенности, что значение наиболее вероятного радиуса его движения уменьшилось в два раза по сравнению с $1s$ -состоянием. Это означает, что электрон

стал двигаться в области, в которой ширина эффективной потенциальной прямоугольной ямы в два раза стала уже, чем для стационарного $1s$ -состояния. Но если эффективная потенциальная яма стала в два раза уже, то потенциальная энергия уменьшится в два раза ($U_{\text{пот}} \sim -1/a$), а кинетическая возрастет в четыре раза ($U_{\text{кин}} \sim +1/a^2$, см. формулу (2.24)). Следовательно, электрон должен занять гораздо более высокий уровень энергии, т.е. там, где эффективная потенциальная яма гораздо шире. Это приведет к стремлению электрона удалиться от ядра. Таким образом, приближение электрона к ядру приведет к обратному эффекту — к его удалению от ядра. Следовательно, взаимодействия в атоме водорода между электроном и протоном в атоме водорода жестко определяют размер волновой функции, который не может быть изменен. В результате возникает стабилизация атома. *Стабильное существование атома водорода — это результат динамического равновесия между потенциальной и кинетической энергией электрона, которое возможно только благодаря волновому движению частиц.* Этот вывод можно распространить и на многоэлектронные атомы.

Конечно, возникает вопрос о том, что произошло бы с системой «электрон + протон», если бы их движение подчинялось классической (ньютоновой) механике. В этом случае система, состоящая из протона и движущегося электрона, постепенно теряла бы свою кинетическую энергию, например, в соударениях с другими атомами, до тех пор, пока электрон не упал бы на ядро. Представляя электрон и протон твердыми сферами, мы в конце концов получили бы картину, схематически изображенную на рис. 3.11.

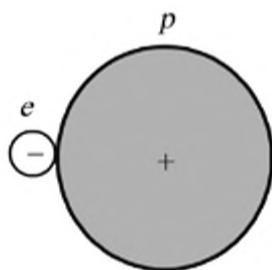


Рис. 3.11. Вид атома Н в предположении классического характера движения электрона и ядра (p — протон, e — электрон)

В случае падения электрона на ядро свойства такого «атома водорода» (и других атомов тоже) были бы в корне отличными от того, что мы имеем на самом деле.

Литература

1. Каганов М. Из чего все состоит // Наука и жизнь. 2003. № 11. С. 100.

- Richard E.P. The Five Equivalent d -Orbitals // J. Chem. Ed Vol. 45, № 1. P. 45–48, 1968.
- Pauling L., McClure V. Five Equivalent d -Orbitals // J. Chem. Ed. Vol. 47, № 1. P. 15–17, 1970.
- Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия. — М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948.

Приложение к гл. 3

Волновые функции водородоподобных атомов [4]

Z — атомный номер, $\rho = Zr / a_0$, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / (me^2)$

n	l	m	Y
1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho} = A_1 e^{-\rho}$
2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2} = A_2(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \vartheta = A_2 \rho e^{-\rho/2} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \cos \varphi = A_2 \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \cos \varphi$ $\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \sin \varphi = A_2 \rho e^{-\rho/2} \sin \vartheta \sin \varphi$
3	0	0	$\Psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3} = A_{3s}(27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3}$
3	1	0	$\Psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho-\rho^2)e^{-\rho/3} \cos \vartheta = A_{3p_z}(6\rho-\rho^2)e^{-\rho/3} \cos \vartheta$

n	l	m	Y
3	1	± 1	$\Psi_{3p_x} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/3} \sin \vartheta \cos \varphi = A_{3p_x} (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/3} \sin \vartheta \cos \varphi$ $\Psi_{3p_y} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/3} \sin \vartheta \sin \varphi = A_{3p_y} (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/3} \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	0	$\Psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2 \theta - 1) = A_{3d_{z^2}} \rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\Psi_{3d_{xz}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = A_{3d_{xz}} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$ $\Psi_{3d_{yz}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = A_{3d_{yz}} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	± 2	$\Psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \cos 2\varphi = A_{3d_{x^2-y^2}} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$ $\Psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = A_{3d_{xy}} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

ГЛАВА 4

ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

В этом разделе будет рассмотрено электронное строение многоэлектронных атомов [1]. Под многоэлектронным атомом понимают устойчивое образование, состоящее из одного ядра и нескольких электронов. Простейшим многоэлектронным атомом является атом гелия, состоящий из ядра и двух электронов. В случае атома водорода наше рассмотрение электронной структуры основывалось на решениях уравнения Шрёдингера. Казалось, что можно опять использовать этот же путь — решить уравнение Шрёдингера для многоэлектронного атома и на основе полученных решений провести обсуждение электронной структуры. К сожалению, уравнение Шрёдингера не может быть точно решено даже для простейшего двухэлектронного атома. Поэтому необходимо использовать приближенные подходы для анализа поставленной проблемы. С этой целью описание строения многоэлектронных атомов будет дано на основе результатов, полученных для атома водорода. Прежде всего рассмотрим основные состояния атомов, исходя из принципа, что в основном состоянии атомная система должна иметь наименьшую энергию.

В случае многоэлектронных атомов каждый из электронов будет испытывать притяжение со стороны ядра и отталкивание от других электронов. Каждый из электронов в своем движении будет вынужден подстраиваться под положение и движение остальных электронов, то есть электроны будут двигаться, как говорят, *самосогласованно*. Можно сказать, что в некотором приближении каждый из электронов будет двигаться в среднем в эффективном сферически-симметричном поле ядра и всех остальных электронов, но не кулоновском (напомним, что в кулоновском поле взаимодействие электрона с ядром пропорционально $1/r$). Таким образом, в случае многоэлектронного атома исходную сложную задачу сводят к задаче о движении электрона в сферически симметричном поле, что, в определенной степени, аналогично описанию поведения электрона в атоме водорода. Это приближение позволяет считать, что движение каждого электрона можно описать с помощью некоторой Ψ -функции, которую называют атомной орбиталью. Каждая атомная орбиталь характеризуется квантовыми числами, характерными для поля сферической симметрии $\{n, l, m, \sigma\}$. Необходимо только отметить, что в отличие от кулоновского поля, характерного для атома водорода, состояния электронов в многоэлектронном атоме при одном и том же главном квантовом числе n , но при различных значениях орбитального квантового числа l будут иметь различную энер-

гию. Энергия электронов может зависеть и от квантовых чисел m и σ , но мы не будем это учитывать, так как в некотором приближении влиянием квантовых чисел m и σ можно пренебречь. Значения, которые могут принимать квантовые числа l , m и σ в многоэлектронных атомах, подчиняются тем же правилам, что и в атоме водорода.

Итак, каждый электрон в атоме можно охарактеризовать совокупностью чисел n и l , которая будет давать иерархическое представление об энергии отдельных электронов. Вся совокупность электронов в атоме образует **электронную конфигурацию**. Для характеристики конфигурации используют символ, в котором последовательно указывают главное квантовое число n в виде цифры, затем орбитальное квантовое число l с помощью буквы и количество электронов, имеющих это орбитальное квантовое число, в виде верхнего индекса при букве. Например, атом углерода в основном состоянии имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Это означает, что два самых низких по энергии электрона находятся на уровне энергии с главным квантовым числом, равным единице, и с орбитальным моментом, равным нулю; для следующих по энергии двух электронов $n = 2$ и $l = 0$; для последних двух электронов $n = 2$ и $l = 1$.

Обычно говорят, что совокупность всех электронов атома с одним и тем же значением главного квантового числа образует **электронную оболочку**, а совокупность всех электронов с одинаковыми квантовыми числами n и l образуют **электронную подоболочку**.

При построении электронных конфигураций многоэлектронных атомов необходимо руководствоваться **принципом Паули**:

в атомных (и молекулярных) системах не может существовать двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел.

Это означает, что любые два электрона, каждый из которых характеризуется своим набором квантовых чисел $\{n, l, m, \sigma\}$, отличаются по крайней мере одним квантовым числом из этого набора.

Следующий принцип: электроны последовательно заполняют наименее по энергии атомные орбитали.

После этого введения можно перейти к рассмотрению электронных конфигураций атомов в Периодической таблице Менделеева. В дальнейшем будем говорить об основных состояниях атомов, пока не будет специально оговорено другое. Будут рассмотрены наиболее важные параметры атомов: конфигурация электронной оболочки, электронный спин, потенциал ионизации, энергия сродства, радиус $r_{\text{нв}}$ наиболее вероятного положения электрона на внешней оболочке. Все эти параметры приведены в табл. 4.1.

Электронный спин атома представляет собой полный спиновый момент количества движения электронов атома в единицах \hbar . Он

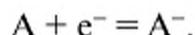
Таблица 4.1

Электронные конфигурации, электронный спин, потенциалы ионизации, энергии сродства и радиусы атомов

Элемент	Символ	Заряд ядра	Конфигурация электронной оболочки	Спин атома S	Потенциал ионизации I , эВ	Энергия сродства, $-A$, эВ	$r_{\text{ив}}$, в ед. a_0
Водород	H	1	$1s^1$	$1/2$	13,6	0,75	1
Гелий	He	2	$1s^2$	0	24,59	0,076	0,59
Литий	Li	3	[He] $2s^1$	$1/2$	5,39	0,61	3,08
Бериллий	Be	4	$2s^2$	0	9,32	—	2,05
Бор	B	5	$2s^2 2p^1$	$1/2$	8,3	0,3	1,54
Углерод	C	6	$2s^2 2p^2$	1	11,26	1,27	1,23
Азот	N	7	$2s^2 2p^3$	$3/2$	14,53	—	1,03
Кислород	O	8	$2s^2 2p^4$	1	13,62	1,47	0,88
Фтор	F	9	$2s^2 2p^5$	$1/2$	17,42	3,4	0,77
Неон	Ne	10	$2s^2 2p^6$	0	21,57	—	0,68
Натрий	Na	11	[Ne] $3s^1$	$1/2$	5,14	0,55	4,09
Магний	Mg	12	$3s^2$	0	7,65	—	3,16
Алюминий	Al	13	$3s^2 3p^1$	$1/2$	5,99	0,5	2,57
Кремний	Si	14	$3s^2 3p^2$	1	8,15	1,39	2,17
Фосфор	P	15	$3s^2 3p^3$	$3/2$	10,49	0,77	1,88
Сера	S	16	$3s^2 3p^4$	1	10,36	2,08	1,65
Хлор	Cl	17	$3s^2 3p^5$	$1/2$	12,97	3,62	1,48
Аргон	Ar	18	$3s^2 3p^6$	0	15,76	—	1,33
Калий	K	19	[Ar] $4s^1$	$1/2$	4,34	0,5	6,22
Кальций	Ca	20	$4s^2$	0	6,11	—	4,8
Скандий	Sc	21	$3d^1 4s^2$	$1/2$	6,56	—	4,56
Титан	Ti	22	$3d^2 4s^2$	1	6,82	0,2	4,35
Ванадий	V	23	$3d^3 4s^2$	$3/2$	6,74	0,7	4,148
Хром	Cr	24	$3d^5 4s^1$	3	6,77	0,66	4,64
Марганец	Mn	25	$3d^5 4s^2$	$5/2$	7,44	—	3,802
Железо	Fe	26	$3d^6 4s^2$	2	7,87	0,16	3,65
Кобальт	Co	27	$3d^7 4s^2$	$3/2$	7,86	0,66	3,51
Никель	Ni	28	$3d^8 4s^2$	1	7,63	1,15	3,38

Элемент	Символ	Заряд ядра	Конфигурация электронной оболочки	Спин атома S	Потенциал ионизации I , эВ	Энергия сродства, $-A$, эВ	$r_{\text{нв}}$ в ед. a_0
Медь	Cu	29	$3d^{10}4s^1$	$1/2$	7,73	1,23	3,70
Цинк	Zn	30	$3d^{10}4s^2$	0	9,39	—	3,15
Галлий	Ga	31	$3d^{10}4s^24p^1$	$1/2$	6	0,5	2,74
Германий	Ge	32	$3d^{10}4s^24p^2$	1	7,9	1,2	2,42
Мышьяк	As	33	$3d^{10}4s^24p^3$	$3/2$	9,82	0,8	2,17
Селен	Se	34	$3d^{10}4s^24p^4$	1	9,75	2,02	1,97
Бром	Br	35	$3d^{10}4s^24p^5$	$1/2$	11,81	3,37	1,80
Криптон	Kr	36	$3d^{10}4s^24p^6$	0	14	—	1,66

складывается из спинов отдельных электронов по специальным правилам, которые будут рассмотрены позднее. Понятие потенциала ионизации атома аналогично понятию потенциала ионизации для одноэлектронного атома. Это минимальная работа по удалению электрона из атома в процессе, в результате проведения которого образующийся катион находится в наименьшем энергетическом состоянии. **Энергией сродства** для нейтрального атома называют энергию, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому в реакции



Ниже для характеристики размеров атомов использованы наиболее вероятные значения радиусов $r_{\text{нв}}$ приближенных *атомных орбиталей Слэтера*. Орбитали Слэтера — это наиболее простые математические выражения, достаточно точно для наших целей описывающие АО электронов в многоэлектронных атомах. Они представляют собой модификацию уравнений, приведенных в приложении 3.1. Модификация атомных орбиталей была проведена Слэтером с целью приближенного учета межэлектронного отталкивания.

Перейдем к рассмотрению *структуры таблицы Менделеева* (рис. 4.2).

В основном состоянии атома водорода электрон находится на $1s$ -орбитали, и это состояние обозначают как $1s^1$. Потенциал ионизации из основного состояния атома H равен 13,6 эВ, а энергия сродства $-0,75$ эВ. Отрицательное значение энергии сродства говорит о том, что анион атома водорода представляет собой стабильную частицу. Значение энергии сродства по абсолютной величине в сра-

Таблица 4.2

Периодическая таблица элементов (длинная форма)

		Группы																			
		1												18							
Периоды	1	1	2											13	14	15	16	17	2		
		H																	He		
	2	3	4											5	6	7	8	9	10		
		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
	3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	4	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			
5	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			
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116					
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv					
		s-элементы		d-элементы										p-элементы							
				f-элементы																	
лантаноиды		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
актиноиды		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

внении с потенциалом ионизации невелико. Заметим, что абсолютное значение энергии сродства представляет собой потенциал ионизации аниона.

Резкое различие в потенциалах ионизации и энергии сродства характерно для большинства нейтральных атомов. Это связано с тем, что в случае ионизации нейтрального атома необходимо совершать существенно бóльшую работу по удалению электрона, так как в этом случае приходится преодолевать притяжение электрона к образуемому катиону, в то время как при ионизации аниона приходится удалять электрон от нейтрального атома, что требует существенно меньших энергетических затрат.

Радиус атома водорода в указанном его понимании составляет $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Спин электронной оболочки атома H равен $1/2$.

В основном состоянии атома гелия ($Z = 2$) оба электрона, не нарушая принципа Паули, находятся на $1s$ -орбитали, и его состояние обозначают как $1s^2$. Потенциал ионизации резко возрастает по сравнению с атомом водорода. Если бы в атоме гелия не существовало отталкивания электронов друг от друга, то потенциалы ионизации обоих электронов были бы равны потенциалу ионизации одноэлектронного атома с зарядом ядра, равным 2: $4 \cdot 13,6 = 54,4 \text{ эВ}$. Однако на самом деле потенциал ионизации атома гелия равен $24,59 \text{ эВ}$. Это

связано с тем, что имеется отталкивание между электронами, и энергия этого отталкивания равна $54,4 - 24,59 = 29,8$ эВ. Если бы отталкивания между электронами не было, то r_H равнялся бы $0,5a_0$, а не $0,59a_0$.

Так как электроны в атоме гелия отталкиваются друг от друга, то они, в основном, двигаются так, чтобы не приближаться близко друг к другу. Это означает, что если один из электронов находится очень близко к ядру, то второй электрон находится скорее всего далеко от ядра. Такое движение электронов называют коррелированным. С другой стороны, такое коррелированное движение означает, что электрон,двигающийся вблизи ядра, ощущает притяжение от ядра с зарядом, равным двум, а второй, более далекий электрон, ощущает притяжение от эффективного центра, заряд которого на единицу меньше. Таким образом, в среднем можно считать, что каждый отдельный электрон движется в эффективном центрально-симметричном поле ядра и второго электрона, которое можно описать с помощью эффективного положительного заряда. Величина этого эффективного заряда в случае атома гелия находится между 1 и 2. Электроны в атоме гелия слабо экранируют друг друга от ядра. Расчеты показывают, что эффективный заряд ядра в атоме гелия для каждого из электронов равен 1,7.

Электронный спин атома гелия равен нулю, так как оба электрона находятся на одной и той же АО, и поэтому их спины должны быть противоположно направленными.

В атоме лития ($Z = 3$) третий электрон не может разместиться на $1s$ -орбитали в силу запрета Паули. Поэтому в основном состоянии атома лития третий электрон занимает уровень с $n = 2$ и его распределение в пространстве описывается $2s$ -орбиталью. Электронная конфигурация атома лития имеет вид $1s^2 2s^1$. Относительно такой конфигурации говорят, что $1s^2$ -электроны образуют $1s$ -оболочку, $2s$ -электроны образуют $2s$ -оболочку. Потенциал ионизации $2s$ -электрона равен 5,39 эВ. Размер атома становится большим $3,08a_0$, но тем не менее он меньше радиуса $2s$ -орбитали в атоме водорода, равного $4a_0$. Это связано с тем, что $1s$ -электроны атома лития экранируют $2s$ -электрон от кулоновского притяжения ядра, но экранируют не полностью. Если бы экранировка была полной, то тогда внешний электрон двигался бы в поле эффективного ядра с зарядом $+1$, в таком случае его радиус и потенциал ионизации полностью соответствовали бы $4a_0$ и 3,4 эВ. Электронный спин атома лития равен $1/2$.

Следующий атом Ве ($Z = 4$) в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2$. Радиус атома уменьшается до $2,05a_0$, а потенциал ионизации растет до 9,32 эВ. Электронный спин равен нулю.

Далее от бора до неона заполняется $2p$ -оболочка. Потенциал ионизации, как правило, растет вследствие роста заряда ядра. Радиус атома при этом уменьшается за счет неполной экранировки электронов друг друга от ядра. Электронная конфигурация имеет вид $1s^2 2s^2 2p^m$, где m меняется от 1 до 6. Заметим, что в атоме водорода уровни энергии орбиталей с одним и тем же значением n не зависят от l . Однако в многоэлектронных атомах возникает зависимость и от орбитального квантового числа. Например, потенциал ионизации $2p$ -электрона в атоме углерода равен 11,29 эВ, в то время как ионизация электрона с $2s$ -оболочки требует 17,83 эВ. Различие между s - и p -электронами возникает благодаря влиянию кинетической энергии вращения: состояния с высоким l обладают большей вращательной энергией, и поэтому они лежат выше.

Электронный спин атома во втором периоде таблицы Менделеева сначала растет: у атома бора он равен $1/2$, у углерода 1, у атома азота $3/2$. Атом азота обладает максимальным спином, так как на всех трех p -орбиталях: $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ находится по одному неспаренному электрону.

Стремление атомных структур в основном состоянии иметь максимальный электронный спин отражает **правило Гунда**:

при прочих равных условиях электронная система в основном состоянии стремится обладать максимальным спином.

Далее при переходе от азота к кислороду суммарный спин электронной оболочки понижается, так как необходимо помещать на одну атомную орбиталь два электрона с противоположными спинами.

Следует отметить, что монотонность в возрастании потенциала ионизации с возрастанием заряда ядра не носит абсолютного характера: потенциал ионизации атома кислорода ниже потенциала ионизации атома азота (4.1). Это можно объяснить тем, что в атоме азота в основном состоянии имеется возможность распределить электроны в соответствии с правилом Гунда на трех различных p -орбиталях, которые максимальным образом разнесены в пространстве. Это приводит к уменьшению энергии отталкивания электронов. В случае атома кислорода четвертый p -электрон вынужден размещаться на АО, на которой уже имеется один p -электрон. Энергия отталкивания возрастает, и это приводит к уменьшению потенциала ионизации. Аналогичная картина имеет место и в ряду фосфор, сера, хлор (см. рис. 4.1).

Подобным же образом заполняется оболочка от натрия до аргона. Эта схема заполнения пока соответствует водородоподобной. Под **водородоподобной схемой** заполнения электронных конфигураций понимают заполнение АО в порядке возрастания главного кванто-

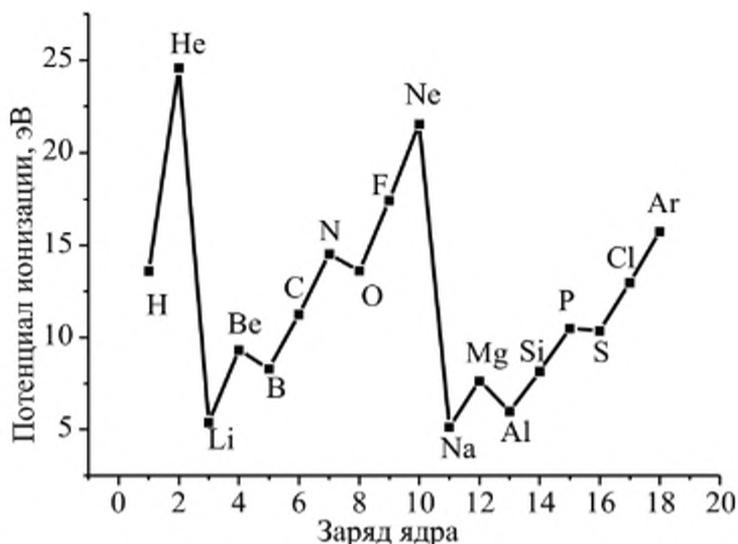


Рис. 4.1. Зависимость потенциала ионизации от заряда ядра для основного состояния атомов первых 18 элементов

вого числа, а внутри оболочки в порядке возрастания орбитального квантового числа. Но далее происходит изменение в характере заполнения: вместо ожидаемого размещения электронов в пределах $3d$ -подоболочки происходит заполнение подоболочки $4s$. И только после заполнения $4s$ -подоболочки происходит заполнение $3d$ -подоболочки. Далее в ряду Sc, Ti, V в основном состоянии атомов конфигурация внешних подоболочек имеет вид $3d^1 4s^2$, $3d^2 4s^2$, $3d^3 4s^2$ соответственно. Но в случае хрома опять происходит изменение: вместо конфигурации $3d^4 4s^2$ образуется конфигурация $3d^5 4s^1$.

Это связано с тем, что подоболочка d^5 представляет собой сферическое распределение электронной плотности, в которой использованы все пять d -орбиталей и которая обладает максимальным спином, равным $5/2$. Это приводит в соответствии с правилом Гунда к понижению энергии конфигурации $3d^5 4s^1$ по сравнению с конфигурацией $3d^4 4s^2$, тем более что с учетом s -оболочки это позволяет иметь максимально возможный спин, равный 3. Вообще говоря, и в ванадии можно было ожидать такого же перехода двух s -электронов на d -подоболочку, но в этом случае два электрона имели бы большие значения l и это оказывается невыгодным. Далее основное состояние атома марганца имеет конфигурацию $3d^5 4s^2$, а у железа, кобальта и никеля происходит заполнение $3d$ -подоболочки. Но у меди опять наблюдается аномалия. Конфигурация внешних электронов для нее имеет вид $3d^{10} 4s^1$, а не $3d^9 4s^2$, что вызвано стремлением образовать сферически-симметричную подоболочку из d -орбиталей. Таким образом, как следует из этого обсуждения, характер заполнения орбиталей в многоэлектронных атомах отличается от водородоподобного начиная уже с калия.

Для определения характера заполнения электронных оболочек и подоболочек основных состояний незаряженных атомов полезно использовать так называемое **правило $n + l$** :

- 1) заполнение происходит так, чтобы число $n + l$ было минимальным;
- 2) при равных значениях числа $n + l$ сначала заполняется оболочка с наименьшим n .

Графическая иллюстрация этого правила, удобная для запоминания, приведена на рис. 4.2.

Например, согласно этому правилу после заполнения $3p$ -подоболочки будет заполняться $4s$ -подоболочка, а не $3d$, так как величина $n + l$ для $3d$ -подоболочки равна 5, а для $4s$ -подоболочки она равна 4. Далее после заполнения $4s$ -подоболочки должна заполняться подоболочка $3d$, так как несмотря на одно и то же значение числа $n + l$ у $3d$ и $4p$ -подоболочек, равное 5, у $3d$ -подоболочки величина главного квантового числа меньше. Это правило хорошо объясняет характер заполнения при переходе от благородных газов к щелочным металлам, например, после криптона с подоболочкой $4p^6$ у рубидия заполняется $5s$. Оно лучше описывает характер заполнения электронных оболочек многоэлектронных атомов в сравнении с водородоподобным характером заполнения, хотя и оно не свободно от некоторых нарушений. Например, оно не объясняет конфигурацию атома палладия, основное состояние которого имеет конфигурацию $4d^{10}5s^0$.

После ксенона ($Z = 54$), цезия ($Z = 55$) и бария ($Z = 56$) начинается заполнение $4f$ -подоболочек. Это семейство лантаноидов. Первым элементом в этой серии является лантан ($Z = 57$) с конфигурацией $4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Следующий элемент церий $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, затем празеодим $4f^3 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$, затем идет заполнение f -подоболочки до европия $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. У следующего эле-

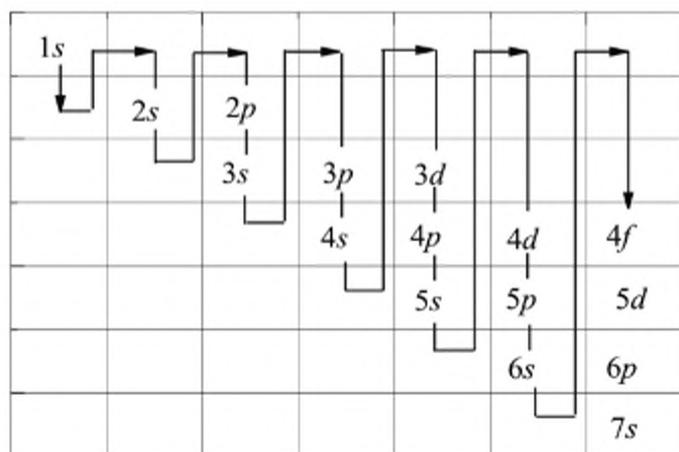


Рис. 4.2. Графическая иллюстрация правила заполнения электронных оболочек атомов

мента гадолиния электрон попадает на d -подоболочку при сохранении семи f -электронов, а потом опять число f -электронов увеличивается на два за счет перехода электрона из d -подоболочки на подоболочку f . Иттербий и лутеций имеют по 14 f -электронов. Аналогичным образом происходит заполнение $5f$ -подоболочки у семейства актиноидов.

В заключение этой части можно кратко сформулировать *принцип заполнения электронных оболочек атомов (Aufbau principle)*, при этом должны выполняться: 1) *правило $n + l$* ; 2) *правило Гунда*; 3) *принцип Паули*.

До сих пор мы обсуждали только основное состояние атомов. Изменение в порядке заполнения электронных оболочек по сравнению с основным состоянием означает электронное возбуждение атома. Например, в основном состоянии для атома углерода конфигурация имеет вид $1s^2 2s^2 2p^2$, но если один из двух $2s$ -электронов перейдет на p -орбиталь, то возникнет возбужденное состояние атома с конфигурацией $1s^2 2s^1 2p^3$. Предельным случаем возбуждения атома является удаление одного или более электронов из атома — процесс ионизации.

В большинстве случаев при ионизации нейтрального атома удаляется тот электрон, который заполнил атомную оболочку последним. Например, в случае атома углерода в процессе ионизации удаляется один из p -электронов. Ситуация усложняется в тех случаях, когда система заполнения электронных оболочек демонстрирует отклонения от водородоподобной схемы. Например, для элементов четвертого периода заполнение основных и ионизованных состояний атомов выглядит так, как показано в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Заполнение оболочек нейтральных и ионизованных атомов

Z	Элемент	Основное состояние атома	Радиус оболочки в основном состоянии, Å.		Ионизованное состояние
			$3d$	$4s$	
19	K	$3d^0 4s^1$		6,2	$3d^0 4s^0$
20	Ca	$3d^0 4s^2$		4,8	$3d^0 4s^1$
21	Sc	$3d^1 4s^2$	3,0	4,6	$3d^1 4s^1$
22	Ti	$3d^2 4s^2$	2,5	4,3	$3d^2 4s^1$
23	V	$3d^3 4s^2$	2,1	4,1	$3d^4 4s^0$
24	Cr	$3d^5 4s^1$	2,0	4,6	$3d^5 4s^0$
25	Mn	$3d^5 4s^2$	1,6	3,8	$3d^5 4s^1$
26	Fe	$3d^6 4s^2$	1,4	3,7	$3d^6 4s^1$
27	Co	$3d^7 4s^2$	1,3	3,5	$3d^8 4s^0$
28	Ni	$3d^8 4s^2$	1,2	3,4	$3d^9 4s^0$
29	Cu	$3d^{10} 4s^1$	1,1	3,7	$3d^{10} 4s^0$

Из табл. 4.3 видно, что если в случае К и Са при ионизации удаляются те электроны, которые последними заполнили оболочку нейтрального атома, т.е. $4s$ -электроны, то в случае остальных элементов удаление электрона происходит также из $4s$ -подоболочки, которая заполнялась раньше подоболочки $3d$. Это говорит также и о том, что уровни энергии $3d$ -и $4s$ -электронов довольно близки. В некоторых случаях, например в случае ванадия, при удалении одного s -электрона второй оставшийся s -электрон переходит в d -подоболочку. Это связано с тем, что при ионизации атома внешние электроны начинают сильнее притягиваться к ядру из-за уменьшения экранирования. Поэтому схема заполнения ионизованных атомов все более приближается к водородоподобной. При этом чем более высока степень ионизации, тем лучше выполняется водородоподобная схема заполнения электронных оболочек. Например, у марганца и железа второй электрон также удаляется из $4s$ -подоболочки. Ион Vr^{9+} имеет заполнение $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$, т.е. в полном соответствии с водородоподобной схемой, в то время как согласно правилу $n + l$ заполнение должно было бы выглядеть так $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, что противоречит эксперименту.

Описанная модель заполнения оболочек атома электронами носит название **оболочечной модели**. Эксперимент полностью подтверждает представленную картину: электроны, находящиеся в разных оболочках и подоболочках, обладают различной энергией. Например, это следует из табл. 4.3, в которой приведены потенциалы ионизации электронов из различных оболочек и подоболочек. От-

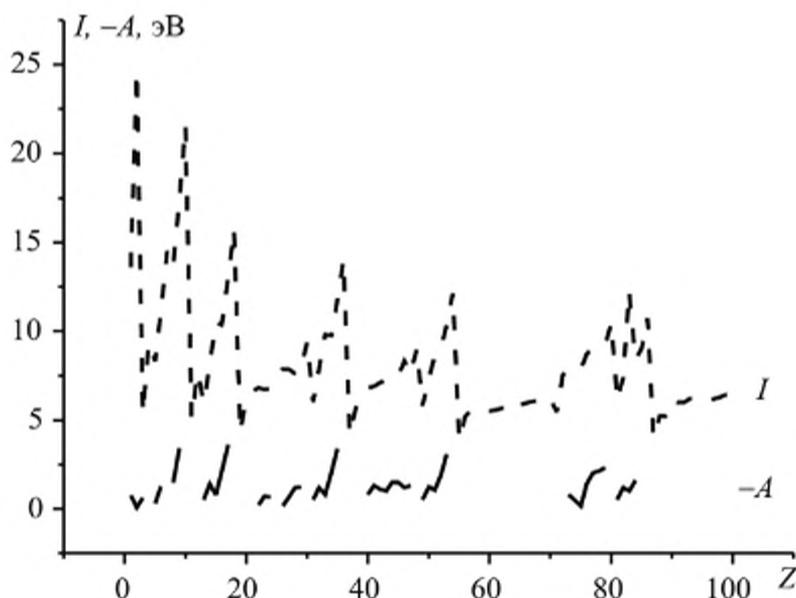


Рис. 4.3. Зависимости потенциалов ионизации основных состояний атомов (I) и сродства (A) атомов (-A) к электрону от заряда ядра (Z)

Таблица 4.4

Потенциалы ионизации электронов из различных атомных оболочек основного состояния атомов [2]

Элемент	Заряд	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
H	1	13,6						
He	2	24,56						
Li	3	64,88	5,39					
Be	4	119,19	9,33					
B	5	200,03	14,09	8,29				
C	6	296,42	17,83	11,29				
N	7	410,43	25,39	14,51				
O	8	545,16	31,51	13,58				
F	9	696,48	40,21	17,41				
Ne	10	870,60	48,50	21,56				
Na	11	1077,89	70,89	38,04	5,18			
Mg	12	1305,90	94,00	55,03	7,67			
Al	13	1565,01	125,4	74,52	11,30	6,01		
Si	14	1844,85	156,5	106,8	15,13	8,19		
P	15	2155,78	193,8	139,9	20,21	10,99		
S	16	2477,07	235,3	171,0	21,25	10,36		
Cl	17	2829,46	277,8	209,4	25,29	12,96		
Ar	18	3202,57	326,5	249,8	29,23	15,75		
K	19	3596,41	384,5	301,6	40,73	24,67		4,35
Ca	20	4042,08	442,6	352,4	48,19	30,06		6,11
Sc	21	4487,74	502,67	406,28	56,38	33,58	7,98	6,53

метим, что данные, приведенные в табл. 4.4, доказывают правильность описания строения атомов как структур, состоящих из отдельных, четко выделенных оболочек и подоболочек.

Периодичность наблюдается не только в потенциалах ионизации, но и в энергии сродства (рис. 4.3), в рассчитанных радиусах атомов элементов (рис. 4.4). Абсолютное значение энергии сродства повышается при приближении к атомам галогенов. Самая большая энергия сродства характеризует присоединение электрона к атомам хлора $-3,62$ и фтора $-3,4$ эВ.

На рис. 4.4 представлены значения рассчитанных радиусов в зависимости от заряда ядра. Видно, что внутри каждого ряда Периодической системы Менделеева радиус атома уменьшается при переходе от щелочных металлов к атомам благородных газов.

Заметим, что отрицательных ионов с общим зарядом -2 в газовой фазе наблюдать не удается. Это связано с отсутствием потенциаль-

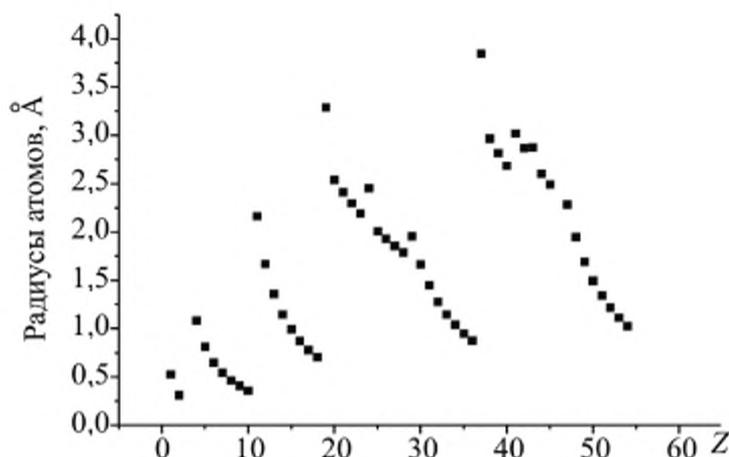


Рис. 4.4. Зависимость рассчитанных значений радиусов нейтральных атомов в основных состояниях от заряда ядра

ной ямы при приближении электрона к однократно отрицательно заряженному аниону.

Литература

1. Каганов М. Из чего все состоит // Наука и жизнь. 2003. № 12. С. 38.
2. Gillespie R.J., Spencer J.N., Moog R.S. Demystifying introductory chemistry. Part 1. Electron configuration from experiment // J. Chem. Ed. 1996. Vol. 73, No 7. P. 617–622.

ГЛАВА 5

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

В этом разделе изложены основные представления о природе химических связей в молекулах.

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Молекулы — это мельчайшие носители свойств вещества.

Молекулы являются образованиями, включающими два или более ядер и один или несколько электронов, способными к самостоятельному существованию.

Это определение слишком краткое, не является всеобъемлющим и поэтому нуждается в дополнительном пояснении. Термин «способность к самостоятельному существованию» не очень конкретен, но можно считать, что образование из атомов, способное просуществовать время, превышающее период одного характерного колебания атомов, равного 10^{-13} с, может быть названо молекулой.

Следующей характеристикой индивидуальной молекулы является *существование химических связей* между атомами в молекуле. Энергия химических связей обычно существенно больше энергии других взаимодействий атомов или молекул между собой и составляет 200÷500 кДж/моль. Существование химических связей является той отличительной чертой, которая позволяет говорить об индивидуальности молекул в самых различных ситуациях. Например, в жидкой воде молекулы воды взаимодействуют между собой с энергией в несколько кДж/моль, но энергии этих взаимодействий существенно меньше энергии химических связей O—H в самой молекуле воды, которые лежат вблизи 500 кДж/моль. Поэтому можно говорить, что жидкая вода состоит из отдельных молекул воды. В кристалле же алмаза все соседние атомы углерода связаны друг с другом прочными химическими связями, и поэтому отдельный кристалл алмаза фактически представляет собой одну молекулу. В отличие от кристалла алмаза кристалл нафталина состоит из индивидуальных молекул. В кристалле NaCl невозможно выделить индивидуальную молекулу NaCl и т.д.

Нужно различать *молекулы* и *вещества*. Все вещества состоят из молекул, но не все молекулы образуют вещества. Нафталин, бензол, этан представляют собой реальные различные вещества, состоящие

из отдельных молекул. Но, с другой стороны, существуют молекулы CH_3 , однако получить из этих молекул вещество, стабильное при комнатной температуре и даже при значительно более низких, не удастся.

Вещество — это совокупность атомов или молекул, которая может существовать в некотором временном интервале.

Этот временной интервал может быть очень коротким. Например, в процессах горения некоторые молекулы существуют доли секунды. Но он может быть и очень велик. Например, горные породы существуют миллионы лет.

В совокупности всех веществ принято выделять простые вещества. Простое вещество является формой существования химического элемента. Под **простым веществом** понимают такое вещество, молекулы которого содержат атомы только одного элемента. Например, химический элемент кислород может существовать в виде атомов, в форме стабильного простого вещества — диоксида (O_2) и гораздо менее стабильного — озона (O_3).

Если молекула обладает электрическим зарядом, то она имеет дополнительное название — **ион**. Ионы бывают положительными, тогда их называют **катионами**, и отрицательными, тогда их называют **анионами**. Молекулу, несущую одновременно и положительный и отрицательный заряды, называют **цвиттер-ионом**. Например, простейшая аминокислота глицин может существовать в нейтральной форме $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и в виде цвиттер-иона $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

Если молекула (или атом) имеет неспаренный электрон, то ее называют **радикалом**, например $\cdot\text{CH}_3$, если два неспаренных электрона — то **бирадикалом**, и т.д. Все эти дополнительные названия служат одной цели — более детально охарактеризовать рассматриваемую молекулу.

5.2. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Атомы, входящие в состав молекулы, соединены между собой связями, которые называют **химическими** [1, 2].

Из общих соображений ясно, что для образования химической связи необходимо выполнение двух условий — на больших расстояниях атомы должны притягиваться друг к другу, а на малых — отталкиваться. Химическая связь возникает в результате динамического равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих в молекуле между атомами.

Нужно отметить, что в атомах и молекулах главенствующая роль принадлежит электростатическим силам. Это приводит к тому, что

полная энергия системы складывается из потенциальной энергии электростатического взаимодействия ядер и электронов и кинетической энергии электронов и ядер, причем кинетическая энергия ядер обычно невелика. Но, как мы видели на примере атома водорода, несмотря на то, что кинетическая энергия электронов достаточно велика, она вдвое меньше абсолютной величины электростатической энергии и имеет другой знак.

Рассмотрим основные механизмы образования химической связи на самом простом примере двухатомной молекулы с одним электроном — H_2^+ . Сначала проанализируем, как меняется энергия системы «протон + атом Н» при сближении этих частиц, начиная с бесконечно большого расстояния. Энергию разведенных на бесконечность атома Н и протона можно принять равной нулю.

Будем приближать к атому водорода протон слева (рис. 5.1). В системе «протон + атом Н» по сравнению с изолированным атомом водорода возникает два новых взаимодействия: притяжение протона к электрону и отталкивание двух протонов. Рассмотрим эти взаимодействия более подробно. Отметим, что два протона отталкиваются при любом расстоянии между ними. Но если на отрезке, соединяющем ядра, поместить электрон, то притяжение левого протона к электрону будет превалировать над отталкиванием ядер. Действительно, в соответствии с рис. 5.1, где расстояние между протонами обозначено через R , а между левым протоном и электроном через r , суммарная энергия взаимодействия левого протона с электроном и правым ядром составляет величину

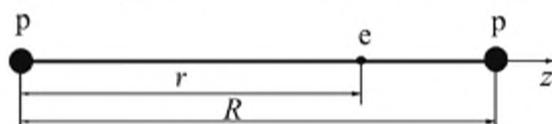


Рис. 5.1. Схема системы с двумя протонами и одним электроном, расположенными на одной прямой

$$U_{\text{вз}} = e^2/(4\pi\epsilon_0) \cdot (-1/r + 1/R) < 0,$$

которая отрицательна, поскольку $r < R$. При этом суммарная сила ($F_{\text{рез}}$), действующая на левый протон, будет направлена вправо, способствуя сближению двух ядер и образованию молекулы H_2^+

$$F_{\text{рез}} = e^2/(4\pi\epsilon_0) \cdot (1/r^2 - 1/R^2).$$

Изображенное на рис. 5.1 расположение электрона между протонами на линии их соединяющей является, конечно, далеко не единственной конфигурацией, приводящей к возникновению результирующей силы, действующей в направлении сближения ядер. Можно выделить целую область пространства, при нахождении электрона в которой возникает аналогичный эффект. Действительно, если элек-

трон находится в какой-то точке пространства, которая характеризуется расстоянием r и углом θ (рис. 5.2), то проекция силы (F_z), действующей со стороны электрона на левый протон, на ось, соединяющую ядра, равна

$$F_z = e^2/(4\pi\epsilon_0) \cdot (1/r^2) \cdot \cos\theta.$$

С учетом отталкивания ядер получаем, что результирующая сила $F_{рез}$, действующая на левое ядро вдоль линии, соединяющей оба ядра, равна

$$F_{рез} = e^2/(4\pi\epsilon_0) \cdot [(1/r^2) \cdot \cos\theta - 1/R^2].$$

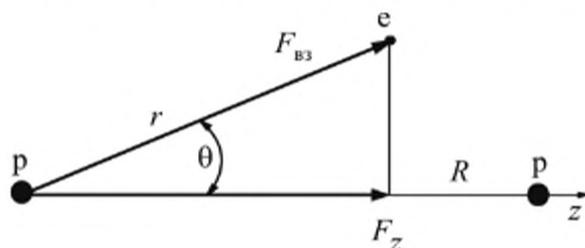


Рис. 5.2. Сила, действующая со стороны электрона на левый протон

Область пространства, в которой $F_{рез} > 0$, будем называть **областью связывания**. Если электрон находится в области связывания, то на левое ядро действует сила, способствующая сближению ядер и образованию молекулы. Заметим, что сила, которая действует на протон в атоме водорода со стороны электрона, в среднем равна нулю, так как электронное облако, создаваемое электроном на АО $1s$, сферически-симметрично. Поэтому взаимодействие электрона с протоном в атоме H учитывать не будем.

Найдем поверхность, ограничивающую область связывания. Для этого сначала получим изображение связующей области на плоскости, содержащей три частицы (см. рис. 5.2). Найдем кривую, на которой результирующая сила обращается в нуль. Из последней формулы следует, что это имеет место, если

$$(1/r^2) \cdot \cos\theta - 1/R^2 = 0$$

или

$$r = R\sqrt{\cos\theta}. \quad (5.1)$$

Кривая, построенная в соответствии с последним уравнением, изображена на рис. 5.3, а.

Отметим, что оба протона друг от друга ничем не отличаются. Поэтому в системе «протон – электрон – протон» электрон может на некоторое время образовать атом водорода с правым протоном и

двигаться вблизи правого ядра, а потом он может образовать атом водорода с левым протоном и двигаться вблизи левого ядра. Иначе говоря, электрон с равной вероятностью может двигаться вблизи любого ядра. Поэтому область связывания обязана быть симметричной относительно протонов (рис. 5.3, б).

Для получения объемной картины необходимо произвести вращение нарисованной на рис. 5.3, б фигуры вокруг оси, соединяющей ядра. Область пространства, которая ограничена поверхностью, полученной в результате вращения, называется *областью связывания протона и атома водорода*. Объем области связывания зависит от расстояния между ядрами: чем меньше R , тем меньший объем занимает область связывания.

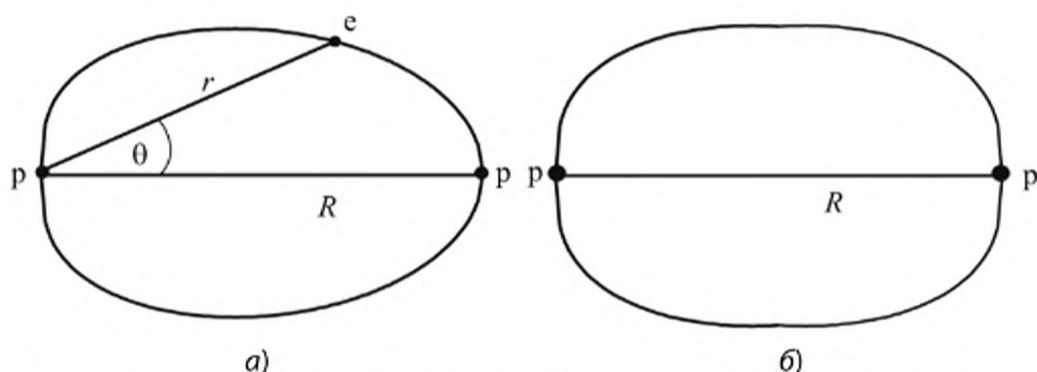


Рис. 5.3. Область связывания в плоскости трех частиц, p — протон, e — электрон:
 а — область связывания левого протона и атома водорода; б — симметричная относительно протонов область связывания

Если электрон находится внутри области связывания, то протон и атом водорода стремятся сблизиться. Если электрон находится вне этой области, то протон и атом водорода стремятся разойтись. Заметим, что компонента силы в направлении, перпендикулярном к оси, соединяющей ядра, при усреднении по области связывания обращается в нуль.

Если электрон, двигаясь около одного из ядер, попадает в область связывания, то благодаря притяжению от второго ядра он находится в области связывания большее время, чем в отсутствие второго ядра. Именно это приводит к повышению электронной плотности в области связывания, по сравнению с ситуацией, в которой движение электрона в атоме водорода (левом или правом) происходит при полном игнорировании второго протона. Благодаря увеличению электронной плотности в области связывания сила притяжения, действующая на ядра со стороны электрона, будет превышать силу отталки-

вания ядер. Поэтому благодаря электрону оба ядра будут в равной мере стремиться к сближению.

Повышение электронной плотности между ядрами, создаваемой постоянно движущимся электроном, по сравнению с ситуацией, в которой электрон в атоме водорода игнорирует присутствие другого протона, — важный фактор образования химической связи. Без этого увеличения электронной плотности не было бы притяжения между протоном и атомом водорода. Действительно, будем считать, что протон приближается слева к атому водорода, который представляет собой сочетание ядра и неменяющегося статического электронного облака вокруг ядра. В этом случае электростатическое взаимодействие протона и атома водорода можно представить как взаимодействие положительного заряда левого протона с положительным зарядом ядра атома H и с отрицательным зарядом электронного облака, находящегося внутри сферы радиусом, равным расстоянию между протонами, и сконцентрированного в точке расположения правого протона. На каком бы большом расстоянии не находились протоны, количество отрицательного заряда внутри сферы радиуса R (см. рис. 5.1) по абсолютной величине всегда будет меньше единицы, так как волновая функция электрона в основном состоянии атома водорода простирается до бесконечности. Поэтому в статической картине протон и атом водорода всегда будут отталкиваться друг от друга.

Наличие притяжения на больших расстояниях между протоном и атомом водорода означает, что энергия системы будет понижаться при их сближении (рис. 5.4). С первого взгляда можно было бы предположить, что понижение энергии системы будет продолжаться до тех пор, пока протоны не будут разделять расстояние, примерно равное размерам ядер. Действительно, энергия системы понижается, если электрон находится в области связывания. Чем меньше рас-

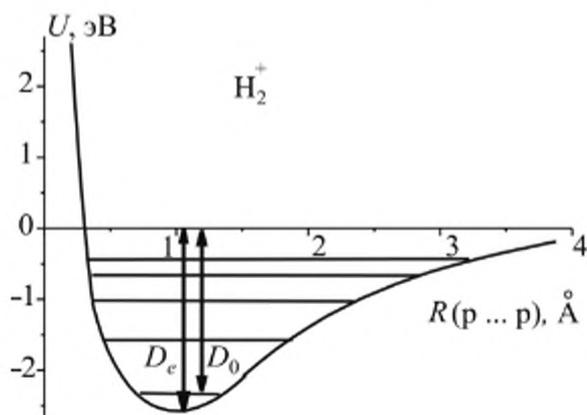


Рис. 5.4. Зависимость энергии связи двухатомной молекулы (на примере H_2^+) от расстояния между двумя протонами

стояние между ядрами, тем меньше область связывания и тем больше выигрыш в электростатической энергии взаимодействия электрона, находящегося в области связывания, с двумя протонами. Ясно, что при достаточно малом расстоянии между протонами электрон практически не будет покидать область связывания. Это означает, что волновая функция электрона будет локализована только в области связывания и ее характерный размер будет определяться расстоянием между ядрами, который в пределе очень сильного сближения может достигать размеров ядер.

Однако описанная картина поведения электрона неверна! Дело в том, что характерный размер волновой функции электрона в любой системе определяется характером взаимодействий с другими частицами. В случае отдельно взятого атома водорода характерный спад волновой функции электрона в основном состоянии, задаваемый взаимодействием электрон — протон, составляет $0,529 \text{ \AA}$, что примерно в 10^5 раз превышает размеры ядер. Можно было бы предположить, что характерный размер волновой функции будет сильно меняться в присутствии второго ядра. Поэтому рассмотрим самый крайний случай, когда оба протона соединяются в ядро гелия и возникает частица He^+ . Но в случае иона He^+ в соответствии с формулой (3.10) характерный размер спада волновой функции электрона всего лишь в два раза меньше, чем в случае атома водорода, и составляет $0,265 \text{ \AA}$. Таким образом, в системе «атом водорода — протон» при любых расстояниях между ядрами благодаря волновому движению электрона невозможна локализация волновых функций электрона в областях, размер которых приближается к размерам ядер. Потенциальные кулоновские ямы в атоме водорода и в ионе гелия не способны обеспечить сжатие волновой функции электрона до ядерных размеров. Это означает, что если ядра сблизятся на достаточно малое расстояние, то электрон будет двигаться, в основном, вне области связывания. Следовательно, электрон будет воспринимать оба ядра в большей степени как один дважды заряженный центр. Несмотря на то, что электронная плотность в середине между ядрами по мере сближения ядер будет продолжать расти, полный электронный заряд в области связывания уменьшится из-за сокращения ее размеров. Это приведет к стремлению ядер разойтись из-за отталкивания.

Можно оценить, при каком расстоянии между ядрами электрон воспринимает оба ядра как одно целое. Для этого необходимо, чтобы характерный масштаб спада волновой функции электрона был больше расстояния между ядрами. Характерный размер изменения волновой функции в атоме водорода составляет $0,529 \text{ \AA}$. Учитывая, что электрон образует атом водорода то с одним ядром, то с другим, для суммарного характерного спада волновой функции нужно взять

удвоенное значение, равное $1,06 \text{ \AA}$. Поэтому стоит лишь ядрам сблизиться на расстояние около $1,06 \text{ \AA}$, как электрон начинает в большей степени двигаться вне области связывания, и ядра отталкиваются.

Итак, на достаточно больших расстояниях между атомом водорода и протоном существует электростатическое притяжение. Это притяжение приводит к понижению полной энергии системы при уменьшении расстояния между протонами. Однако при достаточно малом расстоянии между двумя ядрами притяжение, в свою очередь, сменяется отталкиванием протонов и повышением полной энергии (см. рис. 5.4).

Сказанное означает, что при некотором малом расстоянии ($\sim 1,06 \text{ \AA}$) полная энергия системы обязательно достигнет минимального значения (см. рис. 5.4). В точке минимума полной энергии реализуется такое равновесное распределение электрона в пространстве около двух ядер, при котором в среднем энергия притяжения двух протонов к электрону будет уравновешена энергией отталкивания ядер и кинетической энергией электрона. Любое изменение равновесного расстояния между ядрами приведет к возрастанию энергии системы. Система в целом будет иметь отрицательную энергию по сравнению с ситуацией, когда протон и атом водорода разведены на бесконечно большое расстояние. Электронная плотность между ядрами при образовании химической связи будет возрастать по мере сближения ядер и при образовании устойчивой молекулы станет оптимальной с точки зрения минимальной величины полной энергии всех трех частиц.

Описанное состояние рассматриваемой системы с минимумом энергии соответствует образованию химической связи, следовательно,

химическая связь возникает в результате динамического равновесия между отталкиванием ядер и связыванием их за счет кулоновских взаимодействий с движущимися вокруг ядер волновым образом электронами.

Отметим, что именно *волновой характер поведения электрона* является обязательным условием образования химической связи. Изложенная картина справедлива для подавляющего числа случаев образования химической связи.

Если бы движение электрона не имело волнового характера, а подчинялось законам классической (ньютоновой) физики, то сближение двух протонов и одного электрона закончилось бы постепенным уменьшением и кинетической (например, в соударениях с другими молекулами) и потенциальной энергии и, как следствие, образованием некоторого комплекса частиц типа показанного на рис. 5.5.

На рисунке изображена схема такого комплекса в предположении, что каждая из частиц представляет собой твердую сферу определенного радиуса. Размер молекулы был бы меньше существующего в 10^5 раз, и окружающий нас мир оказался бы совсем другим, чем есть на самом деле.

Химическую связь в молекуле H_2^+ можно рассматривать как пример *одноэлектронной связи*. Равновесное расстояние (r_e) между ядрами в молекуле H_2^+ равно $1,06 \text{ \AA}$, что совпадает с вышеприведенной оценкой. Энергия связи равна (D_0) $2,65 \text{ эВ}$. Под *энергией связи в двухатомной молекуле* понимают энергию, которую необходимо затратить на удаление двух атомов (одного ядра и одного нейтрального атома в случае H_2^+) друг от друга на бесконечно большое расстояние (подробнее см. ниже).

Можно примерно оценить величину энергии связи протона и атома водорода в молекуле H_2^+ , используя представление о бесконечно глубокой яме. В случае атома водорода ширина ямы составляет примерно $2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 1,06 \text{ \AA}$. В случае H_2^+ ширина ямы примерно в два раза больше. Поэтому следует ожидать понижения уровня энергии системы на величину $13,6 \text{ эВ} / 4 = 3,4 \text{ эВ}$. Найденное значение отличается от реальной энергии связи ($2,65 \text{ эВ}$) в большую сторону, но, учитывая грубость приближения, качественное согласие можно считать удовлетворительным. Таким образом, делокализация электронов по большому пространству, приводящая к уменьшению энергии системы, является важным фактором образования ковалентных (определение см. ниже в этом разделе) связей.

Аналогичным образом химическая связь возникает и между двумя нейтральными атомами водорода. Это происходит, как и в молекуле H_2^+ , за счет возрастания электронной плотности в области связывания по сравнению с ситуацией, в которой движение электронов в каждом из атомов происходило бы при полном игнорировании существования второго атома водорода (рис. 5.6). Имеется лишь одно существенное отличие от образования химической связи в молекуле H_2^+ . Ввиду наличия двух электронов при больших расстояниях притяжение двух нейтральных атомов вызывается дисперсионными взаимодействиями (подробнее см. гл. 8), которые обусловлены кор-

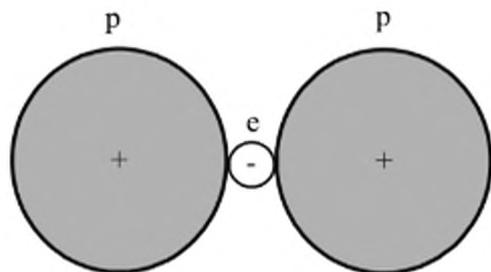


Рис. 5.5. Структура молекулы H_2^+ в предположении классического характера движения электрона и ядер. Обозначения: p — протоны, e — электрон

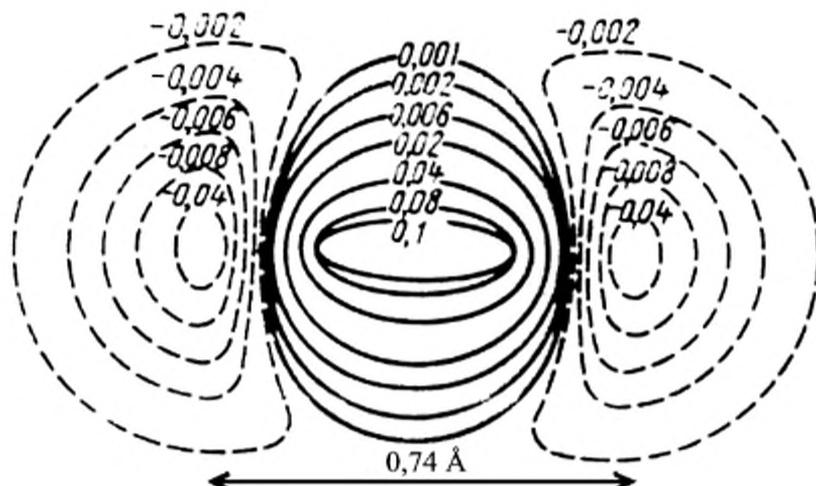


Рис. 5.6. Рассчитанное изменение в распределении электронной плотности при образовании молекулы водорода [2]

релированными движениями электронов в обоих атомах. Коррелированность в движениях электронов заключается в том, что когда один из электронов попадает в область связывания двух ядер, то второй электрон вследствие действия сил отталкивания между одноименно заряженными частицами, будет стремиться удалиться из области связывания. Это, конечно, не исключает ситуаций, когда оба электрона находятся внутри или вне области связывания. Однако такие ситуации реализуются реже и скорее ослабляют связь, а не упрочняют ее. Поэтому два нейтральных атома притягиваются друг к другу, так как электроны посещают область связывания, в основном, поочередно. Хотя дисперсионное взаимодействие также вызвано кулоновскими взаимодействиями между заряженными частицами, без учета волнового характера движения электронов оно не может возникнуть.

Кривая изменения полной энергии для молекулы водорода от расстояния между ядрами выглядит в принципе так же, как и для молекулы H_2^+ (см. рис. 5.4). Минимум на кривой потенциальной энергии в молекуле водорода возникает по тем же причинам, что и в молекуле H_2^+ .

Объединение двух незаряженных атомов водорода в нейтральную молекулу водорода происходит с помощью двух электронов (*двух-электронная связь*). Это приводит к меньшему равновесному расстоянию между ядрами ($0,74 \text{ \AA}$) и к большей энергии связи ($4,48 \text{ эВ}$) по сравнению с молекулой H_2^+ . При этом нужно учитывать, что в нейтральной молекуле водорода вклад в энергию отталкивания вносят как ядра, так и электроны. Поэтому, в частности, энергия связи в молекуле водорода меньше удвоенного значения энергии связи в молекуле H_2^+ .

Выше уже неоднократно упоминалось, что электронная плотность в пространстве между ядрами увеличивается при образовании химической связи по сравнению с ситуацией, когда такая связь отсутствует. В подтверждение приведем результаты расчетов электронной плотности в молекуле водорода в виде разности с электронной плотностью атомов водорода, невозмущенных образованием связи, но находящихся на тех же расстояниях, что и в молекуле (см. рис. 5.6). Видно, что между ядрами электронная плотность действительно возрастает.

Интересно сравнить эту картину с аналогичным изображением электронной плотности для двух атомов гелия, ядра которых находятся примерно на таком же расстоянии, как и в молекуле водорода (рис. 5.7).

Хорошо известно, что в отличие от молекулы H_2 молекула He_2 не образуется. Действительно, из рис. 5.7 видно, что электронная плотность на таком расстоянии между ядрами уменьшается. Это отличие от молекулы водорода связано с большим количеством электронов в комплексе He_2 . Электростатическое отталкивание электронов приводит к уменьшению электронной плотности в области связывания. В комплексе He_2 имеется избыточное количество электронов. Но если убрать один электрон, то возникнет молекула He_2^+ , которая реально существует! Энергия связи в He_2^+ составляет 2,4 эВ, а равновесное расстояние между ядрами равно 1,08 Å. Молекула He_2^+ аналогична молекуле H_2^+ и близка к ней по значениям структурных и энергетических параметров. Уменьшение числа электронов привело к уменьшению электронного электростатического отталкивания и к увеличению электронной плотности между ядрами. Это, в свою очередь, обеспечило образование молекулы. Но если еще уменьшить число электронов и рассмотреть частицу He_2^{2+} , то такая молекула

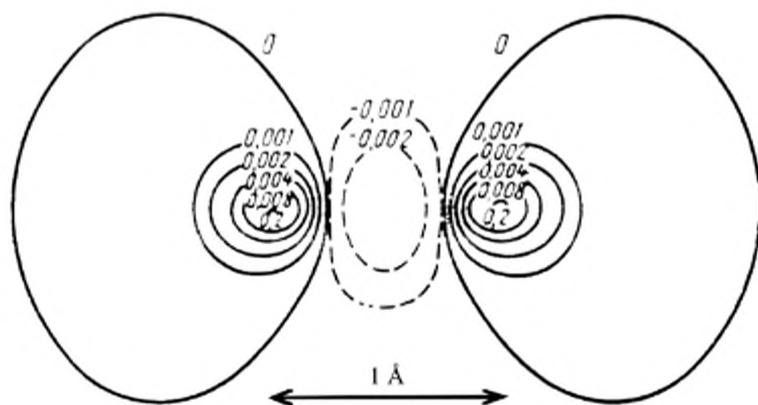


Рис. 5.7. Рассчитанное изменение в распределении электронной плотности при сближении двух атомов гелия [2]

опять не существует ввиду недостаточного количества электронов для преодоления отталкивания ядер.

Рассмотрим еще один интересный пример, связанный с существованием молекулы H_3 . Опыт позволяет нам утверждать, что таких молекул не существует (также см. гл. 17). Дело в том, что эта молекула состоит из трех ядер, вокруг которых движутся только три электрона. В комплексе H_3 трех электронов недостаточно для компенсации межъядерного отталкивания и образования химических связей.

Рассмотренные частные случаи позволяют поставить вопрос о критериях образования прочных химических связей на качественном уровне. Было показано, что наиболее прочными являются двухэлектронные связи (молекула водорода). Избыток или недостаток электронов, приходящихся на связь, приводит к тому, что связь или не образуется (He_2 , He_2^{2+}), или ее энергия существенно слабее (сравним H_2 и H_2^+). Таким образом, приходим к выводу, что *двухэлектронные связи* наиболее эффективны при образовании прочных химических соединений, так как два электрона, двигаясь коррелированно, могут наиболее оптимально обеспечить увеличение электронной плотности в области связывания.

Двухэлектронную связь легко выделить в случае молекулы водорода. Но какова ситуация в молекулах с многоэлектронными атомами, например, в случае молекулы воды. Строго говоря, все электроны в молекуле в той или иной степени участвуют в образовании химических связей. Поэтому рассуждения о двухэлектронной связи могут рассматриваться как некоторое приближение, пригодное для качественных выводов.

Например, в случае молекулы воды образование двухэлектронных связей можно представить следующим образом. Имеется атом кислорода с восемью электронами. В грубом приближении атом кислорода рассмотрим как совокупность атомного остова, состоящего из ядра и шести электронов с зарядом $+2$ и из двух валентных электронов. Каждый из двух валентных электронов атома кислорода образует одну связь $O-H$ с одним электроном атома водорода. Таким образом, ситуация похожа на образование связей в молекуле водорода.

Итак, обычно прочная химическая связь имеет место, когда два атома связываются двумя электронами. Такая ситуация реализуется в молекуле водорода, в молекуле воды, в молекуле метана и т.д. Это же обстоятельство позволяет объяснить явление насыщения химических связей и позволяет ввести понятие валентности атома. Под **валентностью** будем понимать типичное число химических связей, соединяющих атом данной природы с другими атомами. Атом водорода одновалентен: он может образовать в основном только одну прочную связь, так как располагает только одним электроном. Атом

углерода четырехвалентен: он имеет четыре валентных электрона и т.д. Тем не менее существует огромное число химических соединений, существование которых трудно объяснить с помощью простых представлений о валентности. Например, атом водорода в ряде соединений способен к образованию дополнительной, более слабой связи с другими атомами, так называемой *водородной связи* (см. ниже). Молекула метана способна образовывать достаточно устойчивое химическое соединение с шестью молекулами воды, которое принадлежит к целому семейству аналогичных соединений внедрения, называемых также клатратами. Существуют также целые классы соединений, в которых невозможно выделить двухэлектронные связи. В этих случаях приходится говорить о коллективных химических связях. Например, атом хрома может образовывать прочное химическое соединение с двумя нейтральными молекулами бензола, называемое хромоценом (рис. 5.8). Таким образом, проявления химических связей весьма разнообразны.



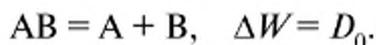
Рис. 5.8. Структура хромоцена

5.3. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ, ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим теперь энергетические свойства молекул. Электронное облако обеспечивает связь между ядрами в молекуле. Но это не означает, что ядра находятся в покое. Они способны совершать колебательные движения в потенциальной яме, созданной взаимодействием электронов с ядрами. Система двух ядер представляет собой осциллятор, уровни энергии которого изображены на рис. 5.4. Аналогичная картина существует и для изменения энергии с расстоянием между двумя частями произвольной молекулы.

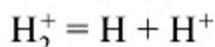
Под **энергией связи** понимают минимальную энергию, которую необходимо затратить для разведения заданных фрагментов молекулы, находящейся в наименьшем энергетическом состоянии, на бесконечно большое расстояние. Так как молекула находится на ниж-

нем колебательном уровне, то минимальная энергия для разрыва молекулы будет равна D_0



Предполагается, что все частицы находятся в основных электронных, колебательных и вращательных состояниях с кинетической энергией поступательного движения, равной нулю.

Для H_2^+ энергия связи равна минимальной энергии, затраченной на проведение реакции:



Иногда в качестве энергии связи рассматривают энергию, которая соответствует минимуму потенциальной кривой — D_e (см. рис. 5.4).

Аналогичным образом можно ввести понятие потенциала ионизации. Под **потенциалом ионизации** I молекулы понимают минимальную энергию, затрачиваемую на удаление электрона из молекулы, в условиях, когда исходная молекула, ион и электрон находятся в основных состояниях:



Потенциалы ионизации молекул по порядку величины близки к потенциалам ионизации атомов. Например, потенциал ионизации незаряженной молекулы дикислорода равен 12,07 эВ (1165 кДж/моль).

5.4. ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Напомним, что важным моментом образования химической связи является увеличение электронной плотности между атомами. Одним из способов этого увеличения является образование **гибридных орбиталей** (ГО). Одновременно это позволяет объяснить и явление пространственной направленности химических связей. Отметим, что ГО, так же как и рассматриваемые далее молекулярные орбитали, представляют собой лишь математическую абстракцию, которая позволяет выстраивать качественную картину электронного строения.

Основная идея ГО заключается в том, что в образовании химических связей участвуют не только внешние электроны, например $2p$ -электроны в случае атома углерода, но и внутренние, имеющие то же квантовое число, — $2s$ -электроны. Один из $2s$ -электронов переходит в $2p$ -оболочку; $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$. Это требует 4,17 эВ, но потери на возбуждение компенсируются энергией образующихся химических связей.

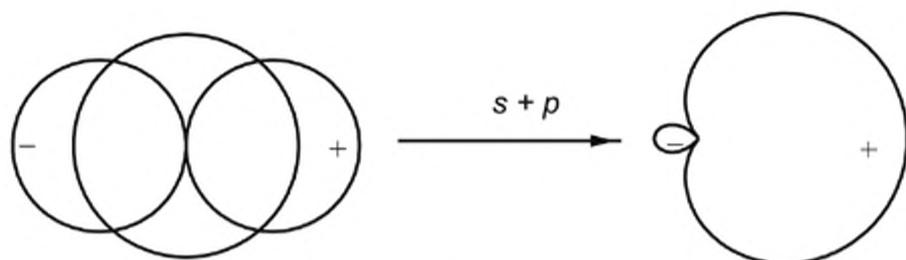


Рис. 5.9. Образование гибридных орбиталей при сложении s - и p -орбиталей

Возможны разные типы гибридных орбиталей. Рассмотрим молекулу ацетилена. Известно, что она линейная. Следовательно, связи С–Н и С–С расположены на одной линии. Такой ориентации химических связей можно добиться с помощью ГО, образованных одной s - и одной p -орбитали. Для этого их нужно либо сложить, либо вычесть. Например, сложим s - и p -орбитали. Результат этого сложения изображен на рис. 5.9. Из рисунка видно, что ГО вытянута вправо. Математическое выражение для ГО имеет вид

$$\Psi = (s + p) / \sqrt{2} . \quad (5.2)$$

Аналогичным образом можно построить симметричную орбиталь, вытянутую влево:

$$\Psi = (s - p) / \sqrt{2} . \quad (5.3)$$

Знак минус перед p -орбиталью обеспечивает сложение двух функций и вытягивание ее влево (рис. 5.10).

Процедура сложения двух функций, определяемая формулами (5.2) и (5.3), носит название **суперпозиции волновых функций** или **суперпозиции двух состояний**. Этот термин введен по следующим причинам. Сложение двух волновых функций с математической точки зрения, конечно, дает результат, равный сумме двух чисел, характеризующих значение отдельных волновых функций. Однако значения реальных физических величин, например, электронной плотности в

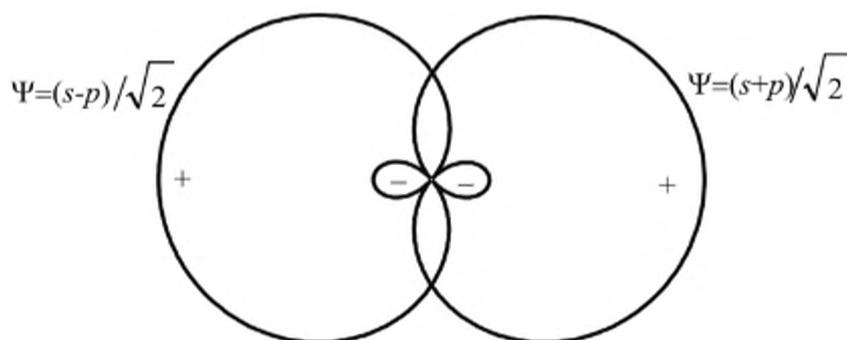


Рис. 5.10. Гибридизация типа sp

пространстве, не равны простой сумме каких-либо двух функций. Дело в том, что значение физической величины определяется квадратом суммарной волновой функции, например, плотность электронного заряда в пространстве. Если значение суммарной волновой функции электрона возрастает в два раза в некоторой точке пространства, то электронная плотность в этой же точке возрастает в четыре раза в соответствии с формулой (3.6).

Множитель $1/\sqrt{2}$ в выражениях (5.2) и (5.3) возникает для того, чтобы учесть равный вклад двух АО при образовании ГО. Доля вклада каждой атомной орбитали в этом случае равна $1/2$, т.е. квадрату коэффициента при атомной орбитали в выражении для ГО. В принципе, можно рассмотреть ГО с различным вкладом обеих АО. Однако сумма квадратов коэффициентов при различных АО в ГО должна равняться единице, так как электрон находится на ГО с вероятностью, равной единице. Заметим, что если существует одна ГО, то должны существовать и другие, так как каждая из АО должна использоваться полностью. Если АО при образовании ГО использована полностью, то это означает, что сумма квадратов коэффициентов при какой-то АО во всех ГО должна равняться единице.

Таким образом, под **вкладом** атомной орбитали в общую молекулярную орбиталь понимают *величину квадрата коэффициента* при атомной орбитали в математическом выражении, написанном для гибридной орбитали. Необходимо отметить, что последнее утверждение справедливо только для наиболее простых суперпозиций волновых функций, когда можно считать перекрытие исходных волновых функций незначительным. Под **перекрытием**, величину которого обычно обозначают через S , понимают эффективность наложения двух функций $\Psi_1(x, y, z)$ и $\Psi_2(x, y, z)$ друг на друга. Перекрытие двух действительных волновых функций можно охарактеризовать интегралом от их произведения по всему пространству

$$S = \int_V \Psi_1(x, y, z) \cdot \Psi_2(x, y, z) dV .$$

Если обе функции не отличаются друг от друга, то перекрытие максимально, результатом такого интегрирования будет единица. Если величина S много меньше единицы, то перекрытие незначительно.

Если атомные орбитали центрированы на разных атомах, находящихся на расстоянии (R) друг от друга, то значение интеграла перекрытия быстро, примерно экспоненциально, спадает с расстоянием

$$S \sim \exp(-\alpha R).$$

Чем сильнее химическая связь между двумя атомами, тем больше, как правило, величина интеграла перекрывания. Если атомные орбитали разных типов, например, s - и p -орбитали, принадлежат одному и тому же атому, то их интегралы перекрывания строго равны нулю из соображений симметрии. Это легко видеть из рис. 5.9, где положительная во всем пространстве в любой точке пространства s -орбиталь в равной мере налагается как на положительный лепесток p -орбитали, так и на отрицательный. Поэтому при суммировании произведений s - и p -функций по всему пространству для каждого положительного произведения мы найдем точно такое же по величине произведение со знаком минус.

Рассмотренный на рис. 5.9 и 5.10 тип гибридизации называют sp , так как в образовании ГО вовлечены только две АО — s и p . Эта запись говорит о типе орбиталей, участвующих в гибридизации и об их числе.

Иной тип гибридизации используют для объяснения направленных эквивалентных орбиталей в молекулах типа плоского радикала CH_3 . В этом случае необходимо построить три эквивалентные ГО атома углерода. Соответствующий тип гибридизации — sp^2 . ГО имеют вид, изображенный на рис. 5.11.

В случае молекулы метана в гибридизации участвуют одна s - и три p -орбитали. ГО ориентированы по диагоналям куба (рис. 5.12). Гибридизация этого же типа имеет место и в молекуле аммиака. Однако в молекуле аммиака только три ГО участвуют в связях с атомами водорода. Четвертая ГО, называемая *несвязывающей*, занята свободной

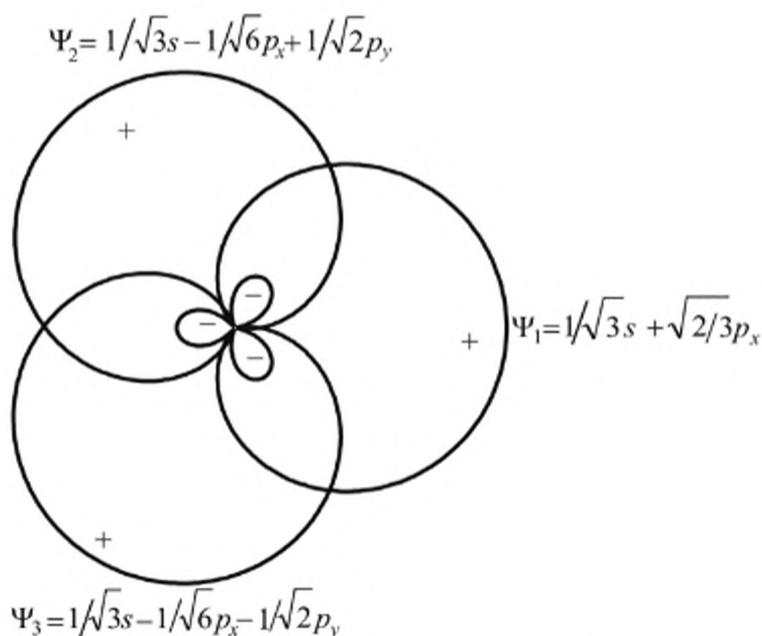


Рис. 5.11. Гибридизация типа sp^2

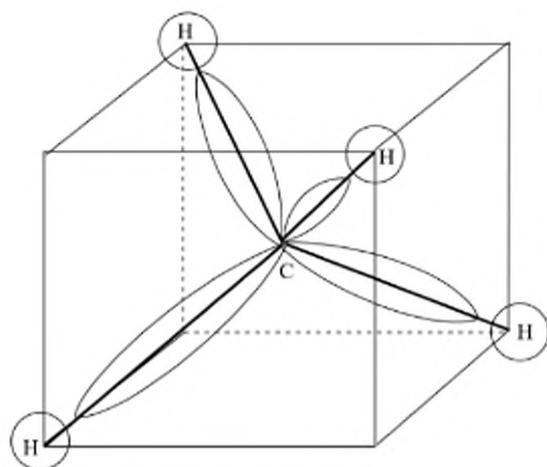


Рис. 5.12. Гибридизация типа sp^3

(неподеленной) парой электронов, которые называются *несвязывающими*.

Выражения для различных наиболее часто встречающихся ГО даны в приложении 5.1.

Важно знать, что в свободных атомах никакой гибридизации атомных орбиталей нет! Гибридизация возникает только при взаимодействии атомов друг с другом или в электрических полях, т.е. в условиях, когда состояние свободного атома испытывает возмущение от другого атома или внешнего поля. Гибридизация АО всегда принудительна.

Заметим, что возможность образования ГО еще не означает реального образования химических связей. ГО в образовании химических связей играют ту же роль, что и АО.

5.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Перейдем к рассмотрению волновых функций, описывающих химические связи между атомами. Для описания химических связей в настоящее время широко применяется метод **молекулярных орбиталей**. Рассмотрим его на примере молекулы водорода.

На больших расстояниях оба атома водорода ведут себя как изолированные и их взаимодействие невелико. Будем считать, что электронные спины отдельных электронов у обоих атомов направлены в противоположные стороны. При сближении атомов образуется молекула в наинишем энергетическом состоянии, и электроны получают возможность переходить от одного атома к другому. При образовании химической связи каждый из электронов будет проводить в среднем половину времени у одного ядра, а вторую половину времени — у другого, меняя свое положение вблизи различных ядер с очень большой частотой, около 10^{15} за секунду. Это означает, что

волновая функция электрона должна быть распределена поровну по двум ядерным центрам. С другой стороны, если электрон находится около одного ядра, то можно полагать, что его распределение в пространстве можно с удовлетворительной точностью описать посредством $1s$ АО атома, образованного этим ядром и электроном. Если электрон находится около второго ядра, то для описания его распределения в пространстве можно аналогичным образом использовать $1s$ АО около второго ядра. Таким образом, волновая функция, например, первого электрона $\Psi(1)$, должна выглядеть так

$$\Psi(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(1) + \varphi_2(1)), \quad (5.4)$$

или

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2). \quad (5.5)$$

Здесь φ_1 — $1s$ -функция электрона первого атома водорода, а φ_2 — $1s$ -функция электрона второго атома водорода. Квадрат коэффициента перед атомной орбиталью в (5.5) показывает, с какой вероятностью можно найти электрон именно на этой атомной орбитали. Выбор значения $1/\sqrt{2}$ обусловлен тем, что оба атома водорода в молекуле эквивалентны. Функцию (5.5) называют *молекулярной орбиталью* (МО). На МО $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$ можно поместить оба электрона. Однако при этом их спины должны быть противоположными, так как только в этом случае мы удовлетворим принципу Паули, который приложим не только к атомным системам, но и к молекулярным. Орбиталь Ψ_1 называется *связывающей* МО, так как она описывает возрастание электронной плотности между ядрами, что приводит к уменьшению отталкивания ядер и к образованию связи между атомами.

Поясним теперь, почему происходит возрастание электронной плотности в середине между ядрами в результате простого перераспределения электрона между двумя ядрами на примере одного электрона. Если бы электрон, находясь на $1s$ АО, например, первого атома, не реагировал на присутствие второго протона, то тогда значение волновой функции электрона на расстоянии, соответствующем середине между ядрами ($R/2$), равнялось бы величине $\varphi_1(R/2)$, а электронная плотность соответственно была бы равна $e[\varphi_1(R/2)]^2$ (e — заряд электрона). В условиях, когда на движение электрона оказывает влияние притяжение со стороны второго протона, состояние электрона описывается волновой функцией (5.6). В этом случае значение волновой функции в середине между ядрами равно

$\sqrt{2}\varphi_1(R/2)$, а электронная плотность $2e[\varphi_1(R/2)]^2$, так как на расстоянии, равном $R/2$, $\varphi_1(R/2) = \varphi_2(R/2)$. Увеличение электронной плотности в середине между ядрами — это эффект проявления волнового характера движения электрона. Действительно, в результате сложения двух волновых функций (две волны) от двух атомов водорода произошло увеличение значения волновой функции (амплитуды волны) в средней точке между ядрами в $\sqrt{2}$ раз. Так как электронная плотность пропорциональна квадрату волновой функции (к квадрату амплитуды волны), то это привело к увеличению электронной плотности в два раза. Рассмотренное явление напоминает явление интерференции при сложении волн.

Сложение атомных волновых функций и трансформация их в связывающую МО показано на рис. 5.13. Обратим внимание на то, что МО, определяемая уравнениями (5.4)–(5.6), не имеет узлов. Следовательно, она описывает основное состояние молекулы. Число узлов является важной характеристикой МО. Так же как и в других системах, например в атомах, число узлов дает информацию о номере уровня энергии: первая МО основного состояния не имеет узлов, вторая — имеет один узел и т.д.

Обсуждаемое образование молекулы из разъединенных атомов можно изобразить и на энергетической диаграмме (рис. 5.14). Электроны в разъединенных атомах находятся на уровнях с одинаковой энергией.

Явление совпадения значений уровней энергии называется **энергетическим вырождением** или **резонансом**, а сами уровни энергии называются вырожденными или резонансными.

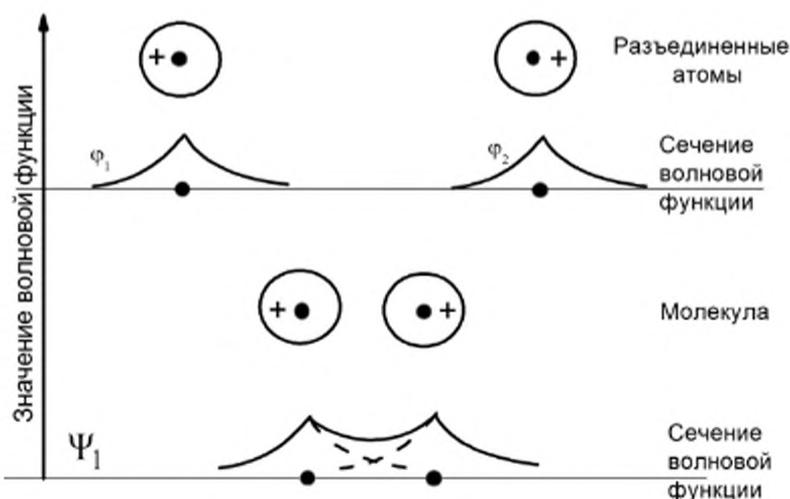


Рис. 5.13. Схема сложения АО в МО на примере молекулы водорода. Образование связывающей МО

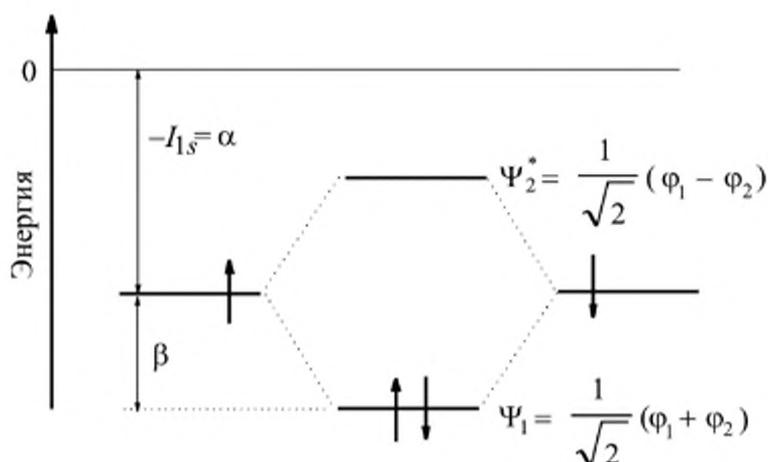


Рис. 5.14. Энергетическая диаграмма образования связывающей и разрыхляющей МО молекулы водорода из атомных орбиталей

Оба электрона в молекуле находятся на одной и той же связывающей МО, но так как их спины противоположны, то это не противоречит принципу Паули. Электронная энергия разъединенных атомов равна $-2I_{1s}$ или 2α ($\alpha = -I_{1s}$), где I_{1s} — потенциал ионизации атома водорода. После образования молекулы энергия электронов ниже энергии двух разъединенных атомов и равна $2\alpha + 2\beta$. Следовательно, энергия связи равна -2β ($\beta < 0$). Величина β соответствует понижению уровня энергии электрона в молекуле по сравнению с уровнем энергии в свободном атоме.

Рассмотрим теперь вопрос о том, что произойдет при сближении двух атомов, если электроны этих атомов будут иметь одинаково направленные спины. В этом случае поместить оба электрона на одну МО нельзя, и нужно найти другую МО, на которой может разместиться второй электрон. Полученная ранее МО характеризует основное состояние молекулы, что вытекает из отсутствия узлов. Ясно, что следующая МО должна иметь один узел. Этого можно добиться, если построить МО в виде

$$\Psi_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (5.7)$$

или

$$\Psi_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (5.8)$$

Записи (5.7) и (5.8) эквивалентны, так как волновая функция определяется с точностью до знака. Сложение атомных волновых функций и трансформация их в МО показаны на рис. 5.15. Видно, что в середине между ядрами полная волновая функция электрона обращается в нуль. В отличие от МО основного состояния, в рас-

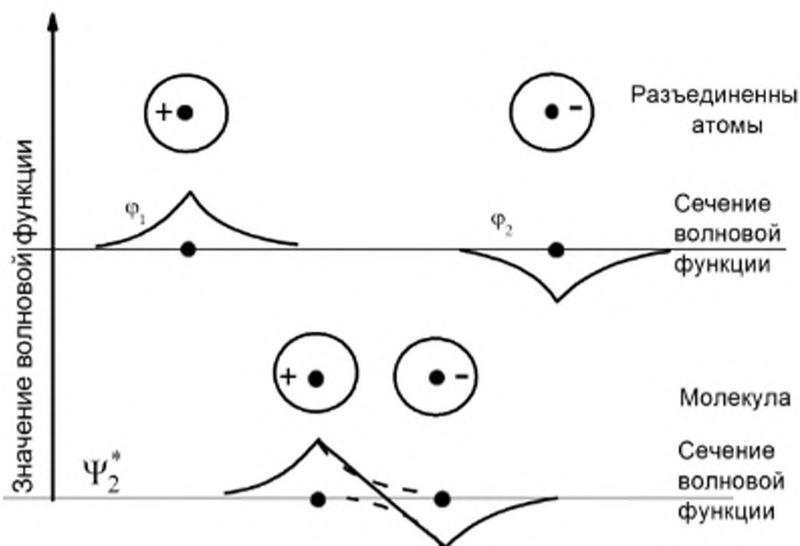


Рис. 5.15. Образование разрыхляющей орбитали молекулы водорода

смаатриваемом случае в пространстве между ядрами происходит уменьшение электронной плотности. Поэтому орбиталь Ψ_2^* называют **разрыхляющей**: она способствует не связыванию, а отталкиванию ядер, т.е. разрыхлению связи. Следовательно, она обязана соответствовать более высокому энергетическому состоянию. Для отличия связывающих и разрыхляющих МО друг от друга часто используют индекс (*), которым снабжают уравнения для разрыхляющих МО. Энергетическая схема, описывающая взаимодействие двух атомов водорода с одинаковыми спинами электронов, показана на рис. 5.16.

Полная электронная энергия образованной молекулы выглядит так

$$E = \alpha + \beta + \alpha - \beta = 2\alpha.$$

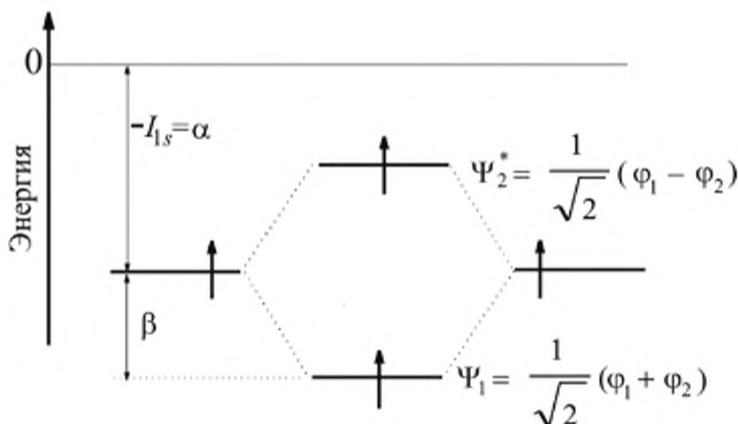


Рис. 5.16. Энергетическая диаграмма сближения двух атомов водорода с одинаковыми электронными спинами

Следовательно, полная энергия равна электронной энергии раздельных атомов, т.е. реальная химическая связь в молекуле не образуется.

В общем случае произвольной молекулы предполагают, что каждый электрон в молекуле движется в самосогласованном поле всех ядер и остальных электронов. Распределение отдельного электрона по молекуле описывается волновой функцией, называемой молекулярной орбиталью. Предполагается, что МО можно записать в виде *суммы атомных орбиталей*

$$\Psi = \sum_i C_i \varphi_i, \quad (5.6)$$

где φ_i — i -я атомная орбиталь, C_i — коэффициент при i -й атомной орбитали. МО находятся с помощью приближенного решения уравнения Шрёдингера.

Для характеристики степени связанности атомов используют понятие: порядок (кратность) связи. Считают, что полноценная однократная связь обусловлена двумя электронами, двойная — четырьмя и тройная — шестью. Поэтому под **порядком связи (P)** или **кратностью связи** понимают величину

$$P = 1/2(N_{\text{связ}} - N_{\text{разр}}), \quad (5.9)$$

где $N_{\text{связ}}$ — число электронов на связывающих орбиталях, $N_{\text{разр}}$ — число электронов на разрыхляющих МО. Используя формулу (5.9), находим, что в ситуации, изображенной на рис. 5.14, порядок связи равен 1, а в ситуации, изображенной на рис. 5.16, порядок связи равен нулю. Фактически порядок связи говорит о том, сколько реальных двухэлектронных связей существует между двумя рассматриваемыми центрами в молекуле. Порядок связи может быть выражен и дробным числом.

Рассмотренная связь в молекуле водорода носит название ковалентной связи.

Ковалентная связь — двухэлектронная, двухцентровая, с равной долей участия в образовании связи обоих электронов от обоих обсуждаемых центров молекулы. Электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, имеют антипараллельные спины.

5.6. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим химические связи в двухатомных гомоядерных молекулах второго периода с помощью метода МО. **Гомоядерными** называют молекулы, состоящие из одинаковых атомов. К молекулам

этого типа кроме H_2 относятся также, например, B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 . При построении энергетических диаграмм МО таких молекул необходимо учитывать, что уровни энергии АО различных атомных оболочек очень сильно отличаются (см. табл. 4.3). Например, в случае атома углерода $I_{2p} = 11,29$ эВ, $I_{2s} = 17,83$ эВ, $I_{1s} = 296,4$ эВ [3]. Энергетические диаграммы разъединенных атомов и молекул изображены на рис. 5.17 и 5.18.

При построении МО как в гомоядерных, так и в любых других молекулах нужно исходить из приведенных ниже принципов:

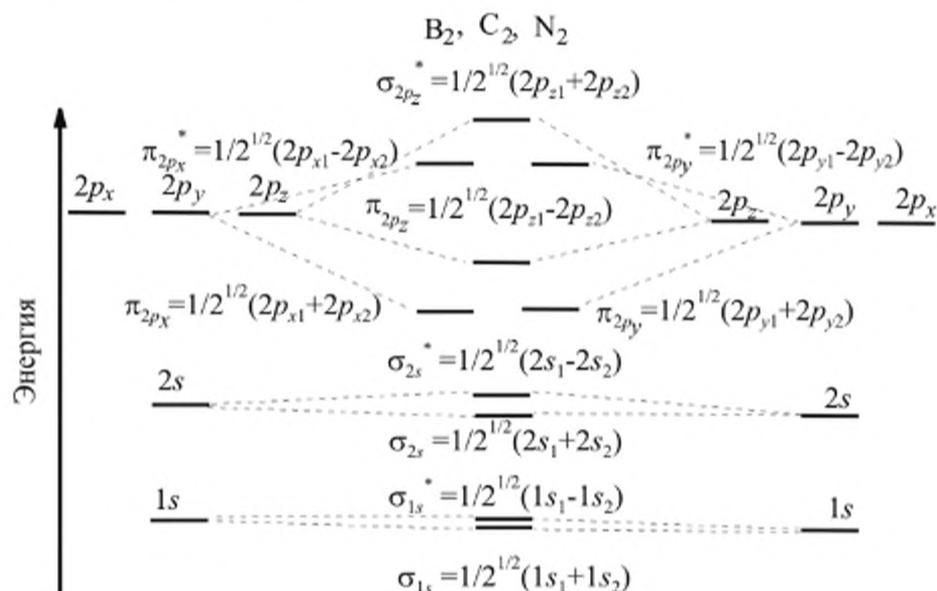


Рис. 5.17. МО гомоядерных молекул с участием бора, азота и углерода

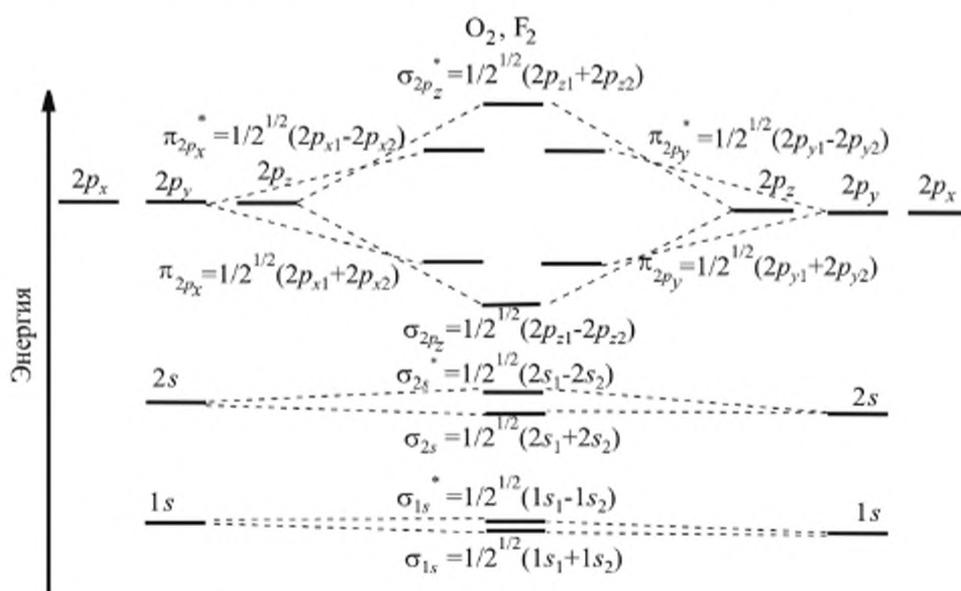


Рис. 5.18. МО гомоядерных молекул с участием кислорода и фтора

1. Чем ближе по энергии уровни АО разьединенных атомов, тем сильнее они взаимодействуют. Эффективнее всего взаимодействуют АО с одинаковыми значениями уровня энергии (резонансные или вырожденные АО). Заметим, что в случае гомоядерных молекул уровни энергии одинаковых АО удаленных атомов равны.

2. При взаимодействии нерезонансных уровней энергии связывающий уровень становится более связывающим, а разрыхляющий — более разрыхляющим. В этом случае МО связывающего уровня близка к АО связывающего уровня и примесь АО несвязывающего уровня тем меньше, чем больше исходное расстояние между уровнями. Для разрыхляющего уровня ситуация аналогична. Эта ситуация изображена на рис. 5.19.

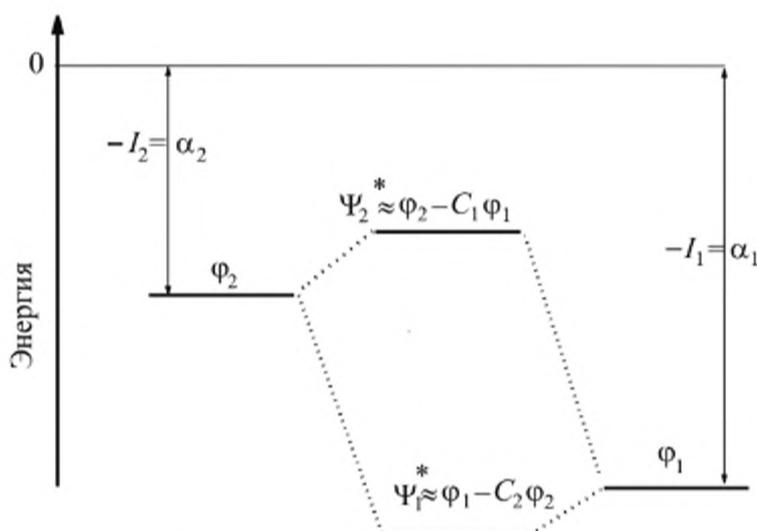


Рис. 5.19. Взаимодействие нерезонансных уровней энергии

Значения коэффициентов C_2 и C_1 в МО в изображенном на рис. 5.19 примере невелики и обратно пропорциональны исходному расстоянию между уровнями, равному $I_1 - I_2$.

Связывающий уровень энергии становится более связывающим по следующим причинам. Волновая функция нижнего уровня представляет собой волновую функцию основного состояния и не должна иметь узлов. При образовании молекулы волновая функция занимает более широкое пространство, так как электроны делокализируются на второй атом. Поэтому ширина потенциальной ямы становится больше и, следовательно, уровень энергии исходного нижнего состояния понижается. Что касается второго уровня энергии, то МО этого уровня должна иметь один узел, что и приводит к увеличению разрыхления и повышению энергии.

3. Число МО равно числу исходных АО.

4. Энергия взаимодействия двух атомных орбиталей (величина β на рис. 5.14 и 5.16) примерно пропорциональна интегралу перекрывания АО. Характер перекрывания определяет тип связи.

Среди наиболее типичных видов связи выделяют σ -, π - и δ -связи (рис. 5.20):

- σ -связи характерны тем, что обладают осевой симметрией. Ось симметрии проходит через ядра атомов, электроны которых участвуют в образовании σ -связи. В перекрывании участвует по одному лепестку от электронных волновых функций обоих атомных центров. В образовании σ -связей участвуют s -, p - и d -орбитали, а также ГО;
- π -связи обладают плоскостью симметрии, которая совпадает с плоскостью листа бумаги. В перекрывании АО участвует по два лепестка от электронных волновых функций обоих атомных центров. π -Связи могут образовываться p - и d -орбиталями;
- δ -связи характеризуются перекрыванием сразу четырех лепестков и в их образовании участвуют только d -электроны. Эта связь обладает плоскостью симметрии, перпендикулярной пря-

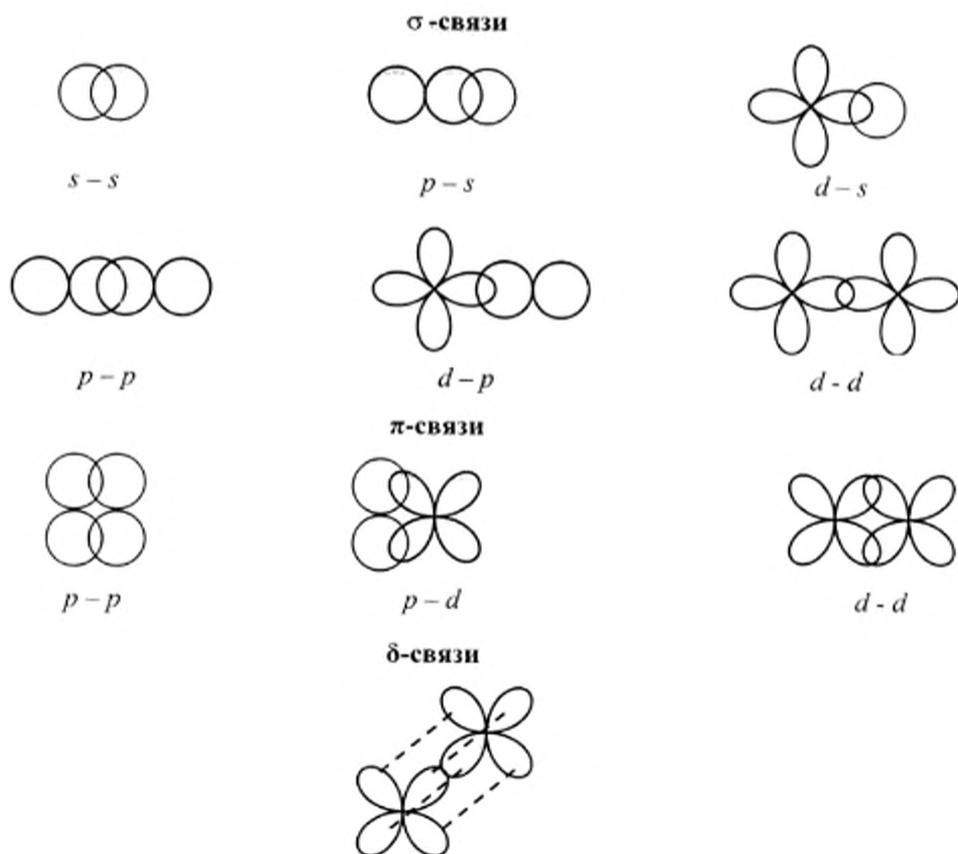


Рис. 5.20. Пространственные схемы образования σ -, π - и δ -связей

мой, соединяющей оба центра. Плоскость симметрии делит пополам отрезок, соединяющий ядра.

Связь между атомными центрами не образуется, если перекрывание АО равно нулю. Например, при изображенном на рис. 5.21 симметричном расположении s - и p -орбиталей перекрывание равно нулю, так как с s -функцией перекрывается в равной мере как положительный, так и отрицательный лепесток p -функции.

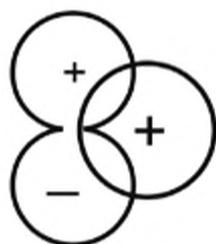


Рис. 5.21. Нулевое перекрывание

Вернемся к двухатомным молекулам. Рассмотрим молекулы, состоящие из атомов второго периода таблицы Менделеева. Начнем наше рассмотрение с гомоядерных молекул. В основных состояниях атома второго периода заселены $1s$ -орбитали и частично или полностью $2s$ - и $2p$ -орбитали. Строго говоря, в образовании химической связи между атомами участвуют все электроны. Однако вклад их в энергию химической связи двух атомов различен.

Из рис. 5.17 и 5.18 видно, что $1s$ -орбитали могут взаимодействовать, главным образом, только друг с другом ввиду их удаленности по энергии от остальных АО. $1s$ -атомные орбитали образуют как связывающие, так и разрыхляющие МО. Обе эти орбитали полностью заселены $1s$ -электронами. Поэтому их вклад в энергию химической связи между центрами практически равен нулю, так как эффект связывания от связывающих МО компенсируется влиянием электронов на разрыхляющих МО. Это утверждение подтверждается расчетами порядка связей, в которых участвуют $1s$ -электроны: для связывающих МО он равен $+1$, а для разрыхляющих -1 , что дает в сумме нулевой порядок связи.

Что касается $2s$ -электронов, то на рис. 5.17 и 5.18 представлена упрощенная картина с взаимодействием «чистых» $2s$ -электронов. На самом деле «чистые» $2s$ -электроны при образовании связи рассматривать нельзя. В действительности $2s$ -орбитали обычно образуют ГО с $2p$ -орбиталями. Таким образом, изображенные на обсуждаемых рисунках схемы приближенны. Они отражают только то, что $2s$ -электроны вносят меньший вклад в образование химических связей между центрами, чем $2p$ -электроны.

$2p$ -электроны могут образовывать как σ -, так и π -связи. Необходимо обращать внимание на различие знаков в математических выражениях для связывающих (и соответственно разрыхляющих) σ - и

π -МО, построенных из p -орбиталей (см. рис. 5.17 и 5.18). Для связывающих σ -орбиталей используется знак минус, чтобы при образовании связывающей МО волновые функции перекрывались лепестками с одинаковым знаком. Для связывающих π -орбиталей с этой же целью используется знак плюс (см. выражения для π_{2p_x} и π_{2p_y} , на рис. 5.17 и 5.18). В случае разрыхляющих МО ситуация обратная.

Теперь сравним порядок расположения МО, образованных p -электронами на рис. 5.17 и 5.18. Видно, что в направлении снизу вверх расположение верхних четырех уровней энергии зависит от типа атомов, образующих двухатомную молекулу. В случае более легких элементов он имеет вид $\pi\pi\sigma$, а для более тяжелых — $\sigma\pi\sigma$. Конфигурация $\pi\pi\sigma$ наблюдается для всех молекул, в которых присутствует хотя бы один атом типа В, С, N, а конфигурация $\sigma\pi\sigma$ наблюдается для молекул O_2 , F_2 , OF. Это вызвано близостью расположения по энергии $2s$ - и $2p$ -орбиталей в случае легких атомов.

Теперь можно проанализировать свойства двухатомных молекул. Основное качественное различие молекул заключено в количестве электронов на исходных АО. Если интересует основное состояние молекулы, то необходимо заполнить наиболее низколежащие МО с учетом правила Гунда и принципа Паули. При построении энергетической картины для основного состояния заполнять МО нужно постепенно, начиная с наименьшей. На каждой МО может находиться не более двух электронов.

Начнем с молекулы бора B_2 . Атом бора имеет конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^1$. Заполнение МО будет иметь вид, изображенный на рис. 5.22. Электронную конфигурацию молекулы записывают аналогично записи электронных конфигураций атомов, используя обозначения для связывающих и разрыхляющих МО:

$$(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_{1x})^1(\pi_{1y})^1.$$

Из диаграммы, приведенной на рис. 5.22, видно, что порядок связи в молекуле бора равен единице. Молекула бора содержит два неспаренных электрона. Следовательно, молекула B_2 парамагнитна. **Парамагнитными** называют молекулы, содержащие неспаренные электроны. Явление парамагнетизма более детально будет обсуждаться в гл. 7.

Наряду с основным состоянием могут быть рассмотрены и возбужденные состояния молекулы. Для этого достаточно один электрон из заполненных МО перенести на незаполненные МО. Возбужденных конфигураций может быть очень много, особенно если учесть возможность не только одноэлектронного возбуждения, но и двухэлектронного и т.д.

На рис. 5.23 представлена схема заполнения МО для молекулы диоксида. Рассмотрим МО, построенные из атомных p -орбита-

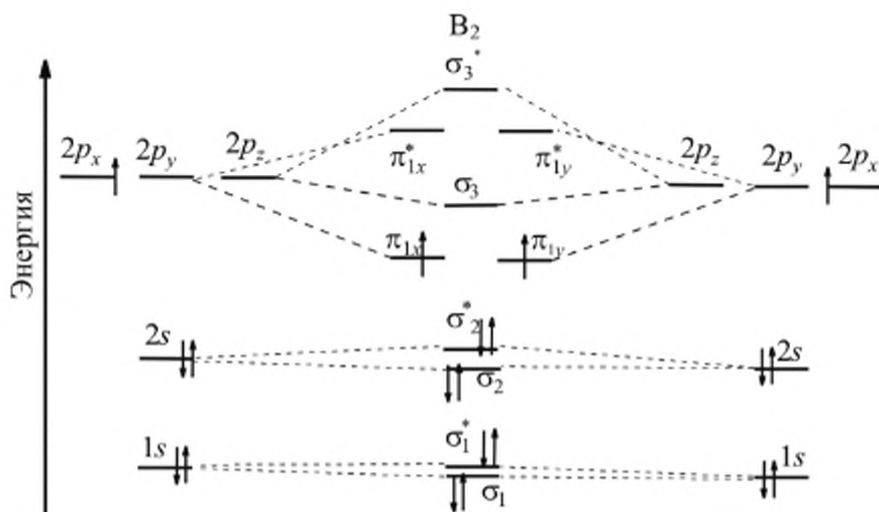


Рис. 5.22. Электронная структура молекулы бора B_2

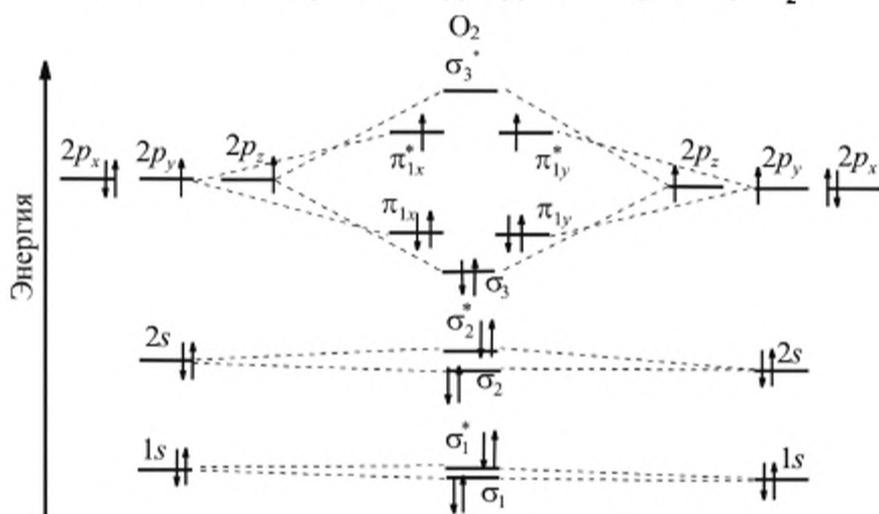
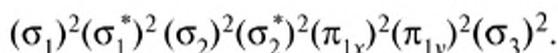


Рис. 5.23. Электронная структура молекулы O_2

лей. Из рис. 5.23 видно, что молекула дикислорода в порядке возрастания энергии имеет одну связывающую МО, описывающую σ -связь, две связывающие π -орбитали, затем две разрыхляющие π^* -орбитали и одну разрыхляющую σ^* -орбиталь. Электронная конфигурация основного состояния молекулы дикислорода выглядит так: $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\sigma_2^*)^2(\pi_{1x})^2(\pi_{1y})^2(\pi_{1x}^*)^1(\pi_{1y}^*)^1$. Отсюда следует, что порядок связи равен 2. Молекула обладает эффективной двойной связью, одна из которых σ -, а другая π -типа. На вырожденных, разрыхляющих π^* -орбиталях в соответствии с правилами Гунда находится два электрона с одинаково направленными спинами. Поэтому основное состояние молекулы дикислорода парамагнитно. Полный электронный спин молекулы O_2 равен единице. Заметим, что объяснение парамагнетизма молекулы дикислорода было первым успехом

теории МО, который послужил стимулом для ее успешного дальнейшего развития.

Рассмотрим далее гетероядерную молекулу — СО. Под гетероядерными понимают молекулы, состоящие из различных атомов. Энергетическая диаграмма молекулы СО представлена на рис. 5.24. Порядок связи для молекулы равен 3 из-за образования одной σ -связи и двух π -связей. Обе π -связи расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Таким образом, химическая связь в молекуле СО тройная. Электронная структура выглядит так:



Обратим внимание на то, что все уровни энергии для атома О изображены ниже, чем для атома С. Это связано с тем, что заряд ядра атома кислорода выше заряда ядра атома углерода, и поэтому потенциалы ионизации электронов с эквивалентных АО для атома О также выше (см. табл. 4.3). Существование тройной связи подтверждается также и повышенным значением энергии связи С—О по сравнению с молекулами, содержащими двойную связь, и сравнимым с энергией тройной связи, например в гомоядерной молекуле азота (табл. 5.1).

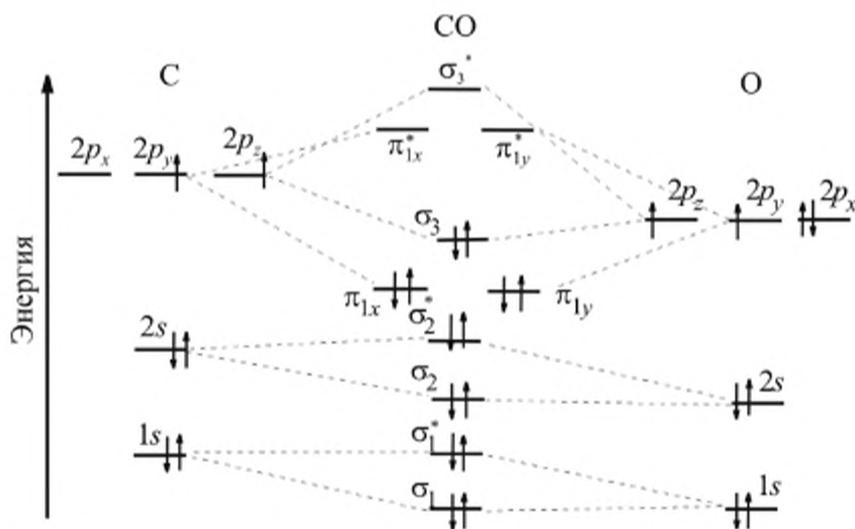


Рис. 5.24. Электронная структура молекулы СО

Таблица 5.1

Энергия связи в некоторых двухатомных молекулах

Молекула	СО	N ₂	O ₂
Энергия связи, кДж/моль	1072	941,6	493,6

5.7. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Многоатомные молекулы могут содержать σ - и π -связи (δ -связи встречаются редко). В первом приближении системы σ - и π -связей можно рассматривать отдельно ввиду их перпендикулярной направленности по отношению друг к другу, рис. 5.25.

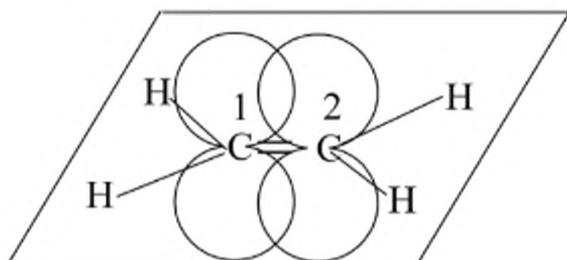


Рис. 5.25. π -система этилена

Поведение π -системы в молекуле этилена формально полностью аналогично поведению σ -системы в молекуле водорода, но только вместо $1s$ -орбиталей в рассмотрение необходимо ввести $2p_z$ АО атома углерода, которые перпендикулярны к плоскости молекулы (рис. 5.25). Схема МО π -системы этилена полностью аналогична схеме образования МО в молекуле водорода (см. рис. 5.14). В случае этилена на рис. 5.14 под φ_1 нужно понимать $2p_z$ АО первого атома углерода (рис. 5.25) и соответственно под $\varphi_2 - 2p_z$ АО второго атома углерода. Аналогично нижний уровень энергии π -системы в молекуле этилена имеет энергию $\alpha + \beta$, а верхний $\alpha - \beta$. Величина α соответствует потенциалу ионизации $2p$ -электрона в атоме углерода.

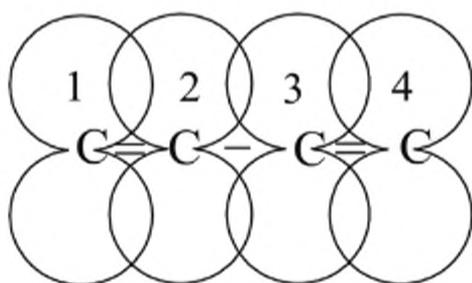


Рис. 5.26. π -система бутадиена

Заметим, что описание π -системы винильного радикала $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ тождественно совпадает с описанием π -системы этилена, так как в обоих случаях существует только одна π -связь. Поэтому, имея в распоряжении схему построения МО для молекулы этилена, можно построить приближенную систему МО для π -системы молекулы бутадиена. Для этого возьмем два винильных радикала $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$. Приближим их друг к другу (рис. 5.26). Единая π -система молекулы бутадиена образуется за счет σ -связи между вторым и третьим атомами

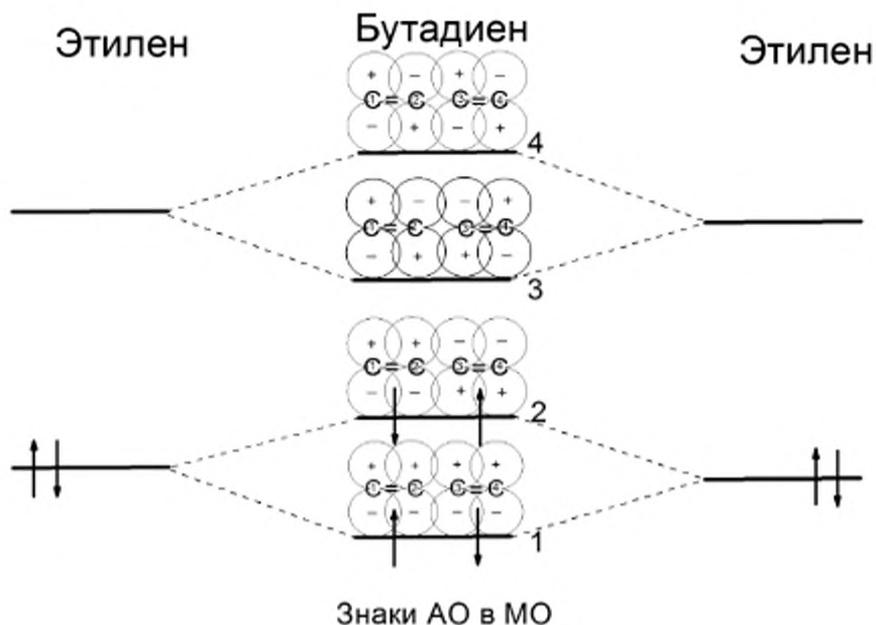


Рис. 5.27. Энергетическая диаграмма образования молекулы бутадиена из двух винильных радикалов и вид МО

углерода. При этом $2p_z$ АО второго и третьего атомов углерода начинают перекрываться друг с другом и взаимодействовать. Это означает попарное взаимодействие исходных π -орбиталей винильного радикала с одной и той же энергией, что очень похоже на взаимодействие уровней энергии в исходной молекуле этилена.

В результате взаимодействия получается система четырех МО (рис. 5.27). Для нас важно, сколько раз волновая функция обратится в нуль или сколько она будет иметь узлов. Ситуация здесь полностью аналогична ситуации с частицей в бесконечно глубокой яме: если номер уровня энергии N , то число узлов равно $N - 1$. Это простое правило помогает указать знаки, с которыми в выражение для МО входят отдельные АО. Например, нижняя МО не имеет узлов. Следовательно, коэффициенты при АО для всех атомов входят в выражение для нижней МО с одинаковым знаком, в качестве которого обычно выбирают «+». Вторая МО имеет один узел. Следовательно, коэффициенты при АО первого и второго атомов имеют знак «+», а у третьего и четвертого «-». Следующая МО имеет два узла. Поэтому знак при АО первого атома выберем положительным, знак при АО второго и третьего атомов — отрицательный, знак при АО четвертого атома — положительный. Мы обращаем внимание на знаки перед АО потому, что во многих случаях именно знак перед коэффициентом при АО определяет характер реакционной способности.

5.8. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВЯЗИ

При обсуждении гибридизации было показано, что могут существовать молекулы с парами электронов, которые не участвуют в химических связях. Типичные примеры таких молекул — аммиак, вода. С другой стороны, существуют частицы, АО которых не заполнены. Типичный пример — протон. Такие две различные частицы могут образовать прочные химические связи, которые называют **донорно-акцепторными**. Донорно-акцепторные связи образуются между центрами-атомами, один из которых имеет неподеленную пару электронов, а второй — пустую АО или МО. Простой пример образования молекул с донорно-акцепторными связями — молекула NH_4^+ . Эта молекула аналогична по своему строению молекуле метана. В исходной молекуле аммиака три ГО типа sp^3 расходятся на образовании трех σ -связей N—H, а четвертая ГО свободна. Поэтому, если к молекуле аммиака подвести протон, у которого полностью вакантна $1s$ АО, то в итоге охотно образуется соединение NH_4^+ . Аналогичным образом возникает донорно-акцепторная связь между BH_3 и H^- с образованием молекулы BH_4^- , и т.п.

5.9. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Химические связи между одинаковыми частицами носят ковалентный характер. Если электронейтральные атомы X и Y, участвующие в образовании химической связи, различны, то связь может рассматриваться как частично-ионная, так как один из атомов сильнее оттягивает на себя электроны. В результате могут возникнуть структуры типа $X^{+\delta} - Y^{-\delta}$ или $X^{-\delta} - Y^{+\delta}$. Исходя из свойств атомов можно оценить, какая из структур будет преобладать. Сделаем сначала предположение о возможности переноса целого электрона от атома X к атому Y. Тогда работа, затрачиваемая в этом процессе, может быть оценена как

$$W_1 = I_X + A_Y - (1/4\pi\epsilon_0)e^2/R_{XY}$$

где I_X — потенциал ионизации атома X, A_Y — энергия сродства атома Y к электрону (величина A обычно отрицательна), R_{XY} — расстояние между ядрами атомов X и Y. Последний член учитывает энергию электростатического притяжения между атомными центрами после переноса заряда. Работу по созданию второй структуры можно оценить как

$$W_2 = I_Y + A_X - (1/4\pi\epsilon_0)e^2/R_{XY}$$

В случае образования полностью ковалентной связи обе работы должны быть равны. Следовательно

$$I_X + A_Y = I_Y + A_X.$$

Отсюда получаем

$$I_X - A_X = I_Y - A_Y.$$

Из последнего выражения следует, что величина $I_X - A_X$ может служить мерой способности атома оттягивать на себя электрон, т.е. мерой электроотрицательности. Малликен предложил в качестве меры электроотрицательности (χ_X) атома X использовать величину

$$\chi_X = 1/2(I_X - A_X). \quad (5.10)$$

Величины электроотрицательности, рассчитанные по формуле (5.10), приведены для ряда элементов в табл. 5.2.

В настоящее время наиболее часто используют электроотрицательности по Полингу, а не по Малликену. Энергия связи в молекуле XY, как правило, выше, чем полусумма энергий связей в молекулах XX и YY. Это различие и было положено Полингом в основу шкалы электроотрицательностей. Было предположено, что электроотрица-

Таблица 5.2

Электроотрицательности атомов по Малликену и Полингу

№ элемента в периодической таблице	Элемент	Потенциал ионизации I, эВ	Энергия сродства, A, эВ	Электроотрицательность по Малликену, эВ	Электроотрицательность по Полингу
1	H	13,6	0,75	7,175	2,1
2	He	24,59	0,076	12,333	
3	Li	5,39	0,61	3	1,0
4	Be	9,32	—	—	1,5
5	B	8,3	0,3	4,3	2,0
6	C	11,26	1,27	6,265	2,5
7	N	14,53	—	—	3,0
8	O	13,62	1,47	7,545	3,5
9	F	17,42	3,4	10,41	4,0
10	Ne	21,57	—	—	
11	Na	5,14	0,55	2,845	0,9
12	Mg	7,65	—	—	1,2
13	Al	5,99	0,5	3,245	1,5
14	Si	8,15	1,39	4,77	1,8
15	P	10,49	0,77	5,63	2,1
16	S	10,36	2,08	6,22	2,5
17	Cl	12,97	3,62	8,295	3,0

тельность наибольшая у фтора, и ей приписали величину, равную 4. Для остальных атомов значения электроотрицательности были рассчитаны. Обе шкалы практически пропорциональны (рис. 5.29). Заметим, что в научной литературе используют большое число различных шкал электроотрицательности, что позволяет выбирать наиболее удобную для каждого конкретного случая.

Если в связи участвуют два различных атома, то сравнение их электроотрицательностей позволяет на качественном уровне сделать заключение о характере распределения электронной плотности. Например, для молекулы LiF электронное облако будет смещено в сторону фтора. Электронное строение можно изобразить как $\text{Li}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$. Про такие молекулы говорят, что химическая связь в них носит **ионный характер**.

Пользоваться электроотрицательностями следует с осторожностью. Рассмотрим, например, молекулу CO. Электроотрицательность атома кислорода выше, чем у углерода. Поэтому можно было бы думать, что отрицательный заряд будет концентрироваться на атоме кислорода. Тем не менее, в рассматриваемой молекуле незначительный отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода. Это связано с тем, что связь σ_3 (рис. 5.24) образована между заполненной двумя электронами $2p_z$ АО атома кислорода и пустой $2p_z$ АО атома углерода, что приводит к смещению электронов от атома кислорода к атому углерода и возникновению на атоме углерода отрицательного заряда. Заметим, что чисто ионных молекул практически не существует.

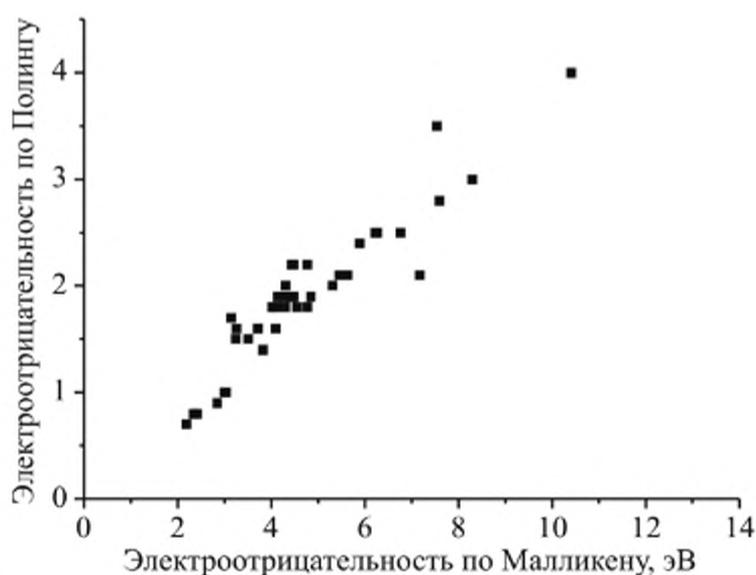


Рис. 5.28. Сопоставление электроотрицательностей по Полингу и Малликену

5.10. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Атом водорода, связанный в молекуле химической связью с электроотрицательным атомом, может вступать с другим электроотрицательным атомом другой молекулы (или той же самой) с образованием трехцентральной связи, которую называют **водородной**. Образование водородной связи облегчается существованием неподеленных электронных пар у электроотрицательного атома второй молекулы. В водородную связь охотно вступают атомы водорода из двухцентровых связей O—H, N—H и т.д. Наиболее типичны водородные связи в воде: $H_2O \dots H-O-H$. (Водородная связь здесь обозначена точками.) Расстояние O—H в водородной связи равно в воде 1,79 Å, что существенно больше, чем расстояние в молекуле воды (0,96 Å).

В энергию водородной связи важный вклад вносят электростатические взаимодействия между несущим положительный заряд атомом водорода и неподеленной электронной парой электроотрицательного атома, а также донорно-акцепторные взаимодействия между атомами кислорода и водорода. Энергии водородных связей лежат в интервале 4–13 кДж/моль. Несмотря на то что водородные связи примерно в 30 раз слабее обычных химических, они, тем не менее, играют очень важную роль в разнообразных системах, в частности, в водных растворах, а также в поддержании структуры биологических молекул.

Существование водородных связей приводит к значительным изменениям в величинах физико-химических параметров, по сравнению с близкими по составу соединениями, но лишенными способности образовывать водородные связи.

5.11. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ

Большинство веществ состоит из нейтральных молекул. Но отсутствие общего электрического заряда у молекулы не означает, что распределение электрического заряда внутри молекулы не может быть асимметричным. Выше уже говорилось о существовании атомов с различной электроотрицательностью. Это приводит к тому, что атомы с большей электроотрицательностью оттягивают на себя электронную плотность. В результате молекула приобретает электрический дипольный момент. Для системы из двух одинаковых, но противоположных по знаку зарядов, под дипольным моментом понимают произведение величины заряда на расстояние между зарядами. В качестве единицы измерения электрического дипольного момента в настоящее время используют величину Кл·м. Ранее дипольные моменты измеряли в Дебаях (Д):

$$1Д = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Принято считать, что вектор дипольного момента направлен от отрицательного заряда к положительному.

Во всех случаях общий дипольный момент (\vec{d}) молекулы равен векторной сумме:

$$\vec{d} = \sum_i q_i \vec{r}_i, \quad (5.11)$$

где q_i — заряд i -го атома, \vec{r}_i — радиус-вектор, проведенный из начала координат к i -му атому, а суммирование ведется по всем атомам в молекуле. Заметим, что значение суммы в (5.11) не зависит от выбора начала координат, поскольку при смене начала отсчета каждый вектор получает приращение на постоянную величину \vec{a} и $\sum_i q_i \vec{a} = \vec{a} \sum_i q_i = 0$, так как $\sum_i q_i = 0$.

Рассчитаем, например, дипольный момент системы АВ, в которой расстояние между точками А и В равно $r = 1 \text{ \AA}$ и электрон полностью перенесен от А к В: $16 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ или 4,8 Д.

Далее рассчитаем в качестве примера дипольный момент более сложной, плоской системы зарядов, изображенной на рис. 5.29. Четыре заряда расположены на окружности. Видно, что два радиуса-вектора, направленные по вертикали, взаимно «уничтожают» друг друга.

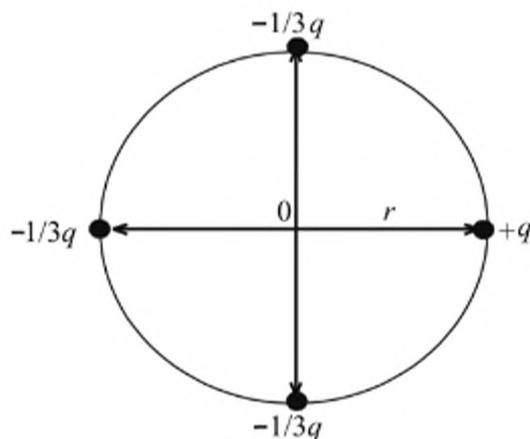


Рис. 5.29. Расположение обсуждаемой системы зарядов на плоскости

Следовательно, общее значение дипольного момента в рассматриваемом случае

$$d = \frac{4}{3} qr.$$

Для двухатомных молекул величина электрического дипольного момента обычно коррелирует с разностью электроотрицательностей — см. рис. 5.30 и табл. 5.3. В табл. 5.3 для различных двухатомных молекул приведены электроотрицательности атомов, входящих в молекулу, их разность и дипольные моменты. Видно, что дипольные

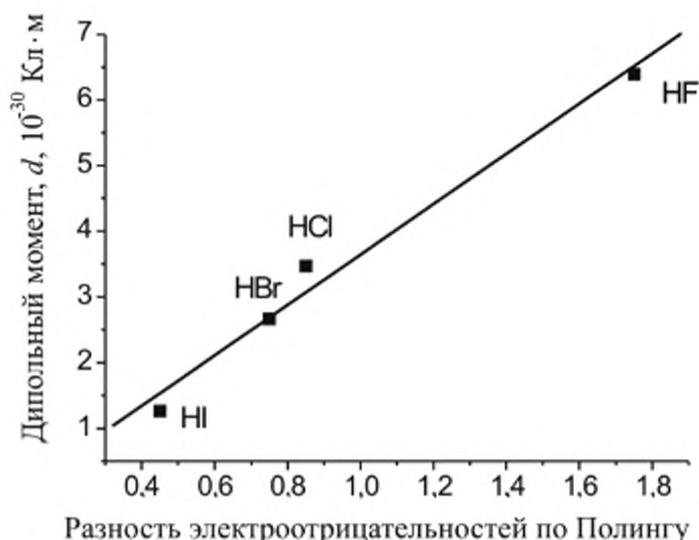


Рис. 5.30. Зависимость электрического дипольного момента некоторых двухатомных молекул от разности электроотрицательностей атомов

моменты и разности электроотрицательностей хорошо коррелируют друг с другом и примерно пропорциональны.

Молекулы с чисто ковалентными связями не имеют постоянного дипольного момента. Однако необходимо заметить, что при движении электронов, например, в ковалентной молекуле водорода возникают ситуации, когда оба электрона находятся вблизи одного из ядер. Молекулу в такой момент можно условно изобразить ионной структурой типа $\text{H}^- - \text{H}^+$. Однако в другой момент времени образуется эквивалентная, но с противоположным распределением зарядов структура $\text{H}^+ - \text{H}^-$. Поэтому в целом молекула водорода не будет иметь постоянного вклада ионных структур.

Дипольные моменты сложных молекул можно оценить, исходя из дипольных моментов отдельных связей и групп. Например, дипольный момент группы CH_3 можно принять равным $1,2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Он направлен вдоль оси симметрии группы CH_3 от атома углерода в сторону атомов водорода, так как электроотрицательность атома углерода выше электроотрицательности атома водорода (см. табл. 5.2).

Таблица 5.3

Электрический дипольный момент некоторых двухатомных молекул и электроотрицательность входящих в них атомов (по Полингу)

Молекула АВ	χ_A	χ_B	$\chi_B - \chi_A$	d , 10^{-30} Кл·м
HF	2,15	3,9	1,75	6,4
HCl	2,15	3,0	0,85	3,47
HBr	2,15	2,9	0,75	2,67
HI	2,15	2,6	0,45	1,27

Дипольный момент связи С—Сl в ароматических соединениях равен $5,9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, связи С—F — $5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Если в молекуле присутствует несколько связей, обладающих дипольным моментом, то полный момент молекулы можно рассчитать, складывая дипольные моменты по правилам сложения векторов.

В качестве примера рассчитаем дипольный момент d для *орто*-хлорфторбензола (рис. 5.31). Будем считать, что дипольные моменты связей С—Сl и С—F равны d_{Cl} и d_F соответственно. Направление дипольных моментов для отдельных связей С—Сl и С—F выбрано от отрицательного заряда к положительному. Для выполнения вычислений удобно перенести начала векторов d_{Cl} и d_F в одну точку.

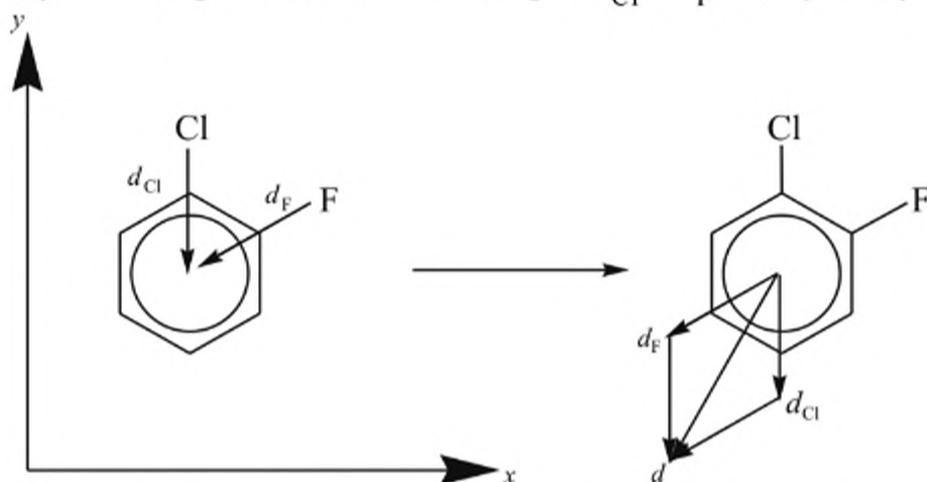


Рис. 5.31. Структура дипольного момента плоской молекулы *орто*-хлорфторбензола

Проекции векторов дипольных моментов связей С—Сl и С—F на оси X и Y таковы

$$(0, -d_{Cl}); \quad (-d_F \sqrt{3}/2, -d_F 1/2).$$

Следовательно, вектор дипольного момента имеет координаты

$$\vec{d} (-d_F \sqrt{3}/2, -d_{Cl} - d_F 1/2),$$

а суммарный дипольный момент равен

$$d = \sqrt{d_F^2 3/4 + (d_{Cl} + d_F 1/2)^2}.$$

Подставляя в последнюю формулу численные значения, для величины дипольного момента *орто*-хлорфторбензола находим $9,8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Экспериментальное значение для этой величины равно $8,0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Таким образом, оценочный расчет дает достаточно близкие результаты к экспериментальным значениям.

Отметим, что в величину дипольного момента очень большой вклад вносят неподеленные пары электронов, так как они расположены обычно на сильно вытянутых ГО. Эти электроны не вступают в химические связи, и в результате возникает облако нескомпенсированного отрицательного заряда, которое и вносит большой вклад в общий дипольный момент молекулы.

Литература

1. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Т. 1. — М., 1998.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. — Ростов н/Д: Феникс, 1997.
3. Gillespie R.J., Spencer J.N., Moog R.S. Demystifying introductory chemistry. Part 1. Electron configuration from experiment / J.Chem.Ed., 1996. Vol. 73, No 7. P. 617–622.

Приложение к гл. 5

Выражения для гибридных орбиталей как суперпозиции ортогональных атомных орбиталей

Линейная структура: — sp

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z$$

Равносторонний треугольник: — sp^2

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

Правильный тетраэдр: — sp^3

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad \Psi_2 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \quad \Psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

Квадрат: — dsp^2

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad \Psi_2 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad \Psi_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

Тетрагональная бипирамида: — dsp^3

Имеется три ГО в плоскости с гибридизацией sp^2 и две орбитали вверх и вниз с участием d_{z^2} :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} \quad \Psi_5 = -\frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2}$$

Октаэдр: — d^2sp^3

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2}$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2}$$

ГЛАВА 6

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Данный раздел посвящен анализу некоторых особенностей геометрического строения многоатомных молекул. Будут рассмотрены некоторые правила, которые позволяют предсказывать структуру молекул, комплексов, кристаллических соединений.

6.1. РАЗМЕРЫ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Очень важно иметь количественные представления о порядках длин связей и углов в типичных молекулах [1]. Например, в молекуле H_2 длина связи равна $0,74 \text{ \AA}$, в HCl — $1,28 \text{ \AA}$, в O_2 — $1,2 \text{ \AA}$. Длина одинарной связи $C-H$ — равна примерно $1,07 \text{ \AA}$, а одинарной связи $C-C$ — $1,5 \text{ \AA}$. Длина двойной связи $C=C$ — $1,33 \text{ \AA}$; тройной $C\equiv C$ — $1,2 \text{ \AA}$, в то время как в бензоле длина связи $C-C$ равна $1,4 \text{ \AA}$. Углы между связями: в молекуле воды — $104,45^\circ$; в метане — $109^\circ 28'$; в этилене угол HCH — 117° и угол CSH — 121° .

При оценке размеров молекулярных структур обычно используют представления о ковалентных, межмолекулярных и ионных радиусах атомов. Необходимо заметить, что представление о размерах атомов является условным, так как волновые функции электронов в атомах с расстоянием стремятся к нулю экспоненциально, т.е. электрон можно обнаружить, хотя и с очень малой вероятностью даже очень далеко от центра атома. Поэтому понятие размера атома зависит от характера тех задач, которые необходимо решать.

Ковалентный радиус атомов определяют таким образом, чтобы сумма ковалентных радиусов двух атомов была равной длине ковалентной связи. Можно сразу сказать, что длина связи между одними и теми же атомами, но в разных соединениях не является строго постоянной величиной. Это можно видеть, например, из табл. 6.1. Как следует из этой таблицы, различия в длинах связей $C-H$ могут достигать около $0,05 \text{ \AA}$, что, вообще говоря, может сильно отражаться на свойствах вещества.

Таблица 6.1

Длина связей $C-H$ в некоторых простых органических соединениях

Соединение	CH_4	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$	H_2CO
Длина связи $C-H$, \AA	1,0934	1,086	1,06	1,102

Размер ковалентного радиуса можно, в принципе, рассчитать из длин связей симметричных молекул. Например, длина связи Н—Н в молекуле водорода равна 0,74 Å. Поэтому можно было бы думать, что ковалентный радиус атома Н должен быть близок к значению $r_{\text{H}} = 0,37$ Å. Длина одинарной связи С—С равна 1,5 Å. Это позволяет считать ковалентный радиус атома углерода в одинарной связи равным $r_{\text{C}} = 0,75$ Å. Следовательно, длина связи С—Н должна равняться 1,12 Å, что несколько больше истинной длины связи 1,07 Å. Обнаруженное расхождение обусловлено тем, что расчет ковалентного радиуса атома водорода исходя из межъядерного расстояния в молекуле водорода дает завышенное значение. Молекула водорода является исключением из общего правила. Обычно для ковалентного радиуса атома Н принимают значение 0,3 Å. В этом случае ожидаемая длина связи С—Н равна 1,05 Å, что гораздо ближе к экспериментальному значению. Заметим, что ковалентный радиус атома углерода будет зависеть от порядка связи этого атома с другими атомами. Например, в молекуле ацетилена радиус атома углерода при образовании связи С—Н следует считать равным 0,77 Å, а при образовании тройной связи он равен 0,6 Å. Общепринятые значения ковалентных радиусов ряда атомов приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Ковалентные радиусы некоторых атомов

Атом	H	B	C-	C=	C≡	N-	N=	N≡	O-	O=	F	Cl	Br	I
Радиус, Å	0,30	0,79	0,77	0,67	0,60	0,70	0,60	0,55	0,66	0,55	0,64	0,99	1,14	1,33

При расчете параметров плотных упаковок различных молекул используют представления о *межмолекулярных* или *ван-дер-ваальсовых радиусах атомов*. **Ван-дер-ваальсовы** радиусы атомов — это эффективные радиусы атомов при их касании в плотных упаковках молекул. Обычно их значения рассчитывают из параметров молекулярных кристаллов, в которых предполагается касание атомов своими внешними оболочками. Найдено, что ван-дер-ваальсов радиус атома Н может быть оценен 1,1 Å, атома азота — 1,5 Å, атома кислорода — 1,4 Å. Ряд значений приведен в табл. 6.3. В среднем ван-дер-ваальсовы радиусы атомов примерно на 0,8 Å больше соответствующих ковалентных радиусов (сравните значения в табл. 6.2 и 6.3). Знание ван-дер-ваальсовых радиусов позволяет судить об упаковках молекул в кристаллах. В случае плотных упаковок выпуклости электронных оболочек одних молекул попадают на впадины других.

Для ионных радиусов, так же как и в случае ковалентных радиусов, предполагают, что их сумма должна соответствовать минимальному расстоянию между катионом и анионом в кристаллической

Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов

Атом	H	N	C	O	P	S	F	Cl	Br	I
$r, \text{Å}$	1,1	1,5	1,8	1,4	1,9	1,85	1,35	1,8	1,95	2,15

решетке. Например, минимальное расстояние между двумя ионами Na^+ и Cl^- (l_{NaCl}) в кристаллической решетке соли NaCl должно равняться сумме радиусов отдельных ионов:

$$l_{\text{NaCl}} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$$

Так же как и в случае ковалентных радиусов, абсолютного совпадения теоретических и экспериментальных значений ожидать для l не приходится, так как ионные радиусы для одних и тех же ионов, но в разных соединениях не являются строго постоянными. Чтобы качественно оценить, насколько постоянными могут быть приняты ионные радиусы в различных соединениях, рассмотрим разность ионных радиусов катионов калия и натрия в различных солях. Например, для солей KX и NaX разность длин l_{KX} и l_{NaX} будет равна разности ионных радиусов калия и натрия независимо от химической природы аниона

$$l_{\text{KX}} - l_{\text{NaX}} = r_{\text{K}^+} + r_{\text{X}^-} - r_{\text{Na}^+} - r_{\text{X}^-} = r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+}$$

Рассчитанные разности приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Разность ионных радиусов калия и натрия в кристаллических решетках различных солей

Анион	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+}, \text{Å}$	0,35	0,33	0,32	0,30

Как видно из таблицы, разность радиусов двух катионов поддерживается с точностью до $0,05 \text{ Å}$.

Обратимся теперь к проблеме вычисления значений радиусов отдельных ионов из экспериментальных данных. В отличие от ковалентных радиусов с ионными радиусами дело обстоит намного сложнее. Можно легко определить, например, из рентгеноструктурных данных длину ионной связи, но экспериментально решить, какая часть этой связи может быть отнесена к одному иону, а какая — к другому, невозможно. Для решения данного вопроса нужно делать дополнительные предположения, так как ионного соединения $\text{A}-\text{A}$ нет. Для разрешения данной проблемы довольно удачным для двух ионов с одинаковой внешней оболочкой оказалось представление об эффективных зарядах, учитывающими экранирование ядра всеми

электронами. Например, наименьшее расстояние между катионом Na^+ и анионом F^- в решетке соли NaF равно $2,31 \text{ \AA}$. Оба иона имеют одинаковую электронную оболочку, аналогичную оболочке неона. Но эффективные заряды различны. Если предположить, что ионные радиусы обратно пропорциональны эффективным зарядам, которые для катиона и аниона в описываемом примере равны $6,85$ и $4,85$ соответственно, то для ионных радиусов получаем $0,96 \text{ \AA}$ и $1,35 \text{ \AA}$ соответственно. Зная радиусы этих ионов, можно на основании кристаллографических данных найти ионные радиусы остальных элементов. Значения радиусов некоторых ионов (по Гольдшмидту [1, 2]) приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Ионные радиусы ряда ионов (по Гольдшмидту)

Элемент	Ag	Al	Ca	Fe	Fe	K	Na	F	Cl	Br	I
Заряд	+1	+3	+2	+3	+2	+1	+1	-1	-1	-1	-1
$r, \text{ \AA}$	1,01	0,57	0,99	0,64	0,71	1,33	0,97	1,36	1,81	1,96	2,20

Видно, что с ростом положительного заряда радиус ионов уменьшается — сравним, например, радиусы ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В ряду анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- радиус анионов возрастает, так как растет главное квантовое число внешней электронной оболочки, что приводит к увеличению размеров иона.

6.2. ПРАВИЛА ГИЛЛЕСПИ

Правила Гиллести [3, 4] обычно применяют для предсказания геометрического строения молекул с ковалентными связями, в которых можно выделить центральный (А) и периферийные (В) атомы. К комплексным соединениям и радикалам эти правила неприменимы.

Главная идея метода заключается в *анализе электронного отталкивания электронных пар* (ЭП), ниже перечислены основные положения.

1. Структура молекулы задается σ -связями.

2. σ -связь описывается выражениями типа $C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$ с примерно одинаковыми коэффициентами C_A и C_B . Это означает, что природа химической связи скорее ковалентная, чем ионная. На этой связи находятся два спаренных электрона. Волновая функция Ψ_A обычно создается за счет гибридизации s и p АО атома А. Ψ_B представляет собой обычно либо s -орбиталь, либо p -орбиталь, ориентированную на атом А. Два спаренных электрона, находящихся на МО, описывающей связь А–В, рассматривают как *связывающую электронную пару* (СЭП).

3. У атома А могут существовать ГО, не вступающие во взаимодействия с образованием связи. Электронную пару, находящуюся на этой ГО, рассматривают как свободную *неподеленную электронную пару* (НЭП).

4. Геометрия молекулы определяется расположением в пространстве связанных и свободных электронных пар атома А. Электронные пары ввиду существования электронного отталкивания стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Результирующее расположение пар таково:

а) в случае двух пар — линейное — см. рис. 5.10;

б) в случае трех пар — треугольное (правильный треугольник в случае эквивалентных пар) — см. рис. 5.11;

в) в случае четырех пар — тетраэдрическое (правильный тетраэдр в случае эквивалентных пар) — см. рис. 5.12;

г) в случае пяти пар — тригонально-бипирамидальное (правильная тригональная бипирамида в случае эквивалентных пар) — рис. 6.1;

д) в случае шести пар — октаэдрическое (правильный октаэдр в случае эквивалентных пар) — рис. 6.2.

5. Иерархия эффективности отталкивания электронных пар:

а) сильнее всего отталкивание проявляется для несвязанных пар;

б) отталкивание связанных и несвязанных электронных пар несколько слабее;

в) отталкивание двух связанных электронных пар еще слабее.

Различие в отталкивании связанных и несвязанных электронных пар важно только для оценки отклонения структуры от правильной геометрической фигуры. Причины появления такой иерархии в эффективности отталкивания заключаются в следующем. Электроны на НЭП двигаются в электростатическом поле только одного ядра атома А, в то время как электроны на СЭП двигаются в поле сразу двух ядер. Это приводит к тому, что электронное облако НЭП в пространстве занимает бóльший объем, чем электронное облако для

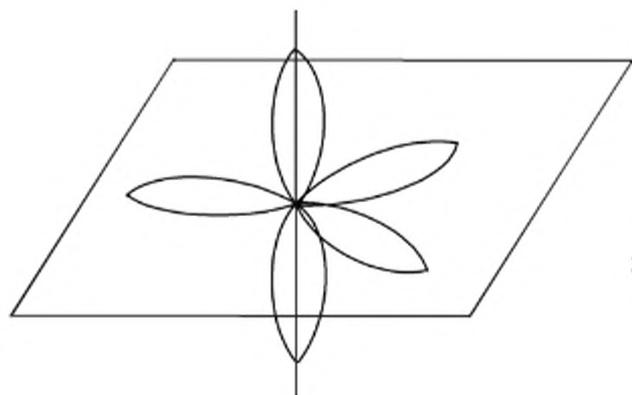


Рис. 6.1. Расположение пяти эквивалентных электронных пар вокруг центрального атома: электронные облака направлены к вершинам тригональной бипирамиды

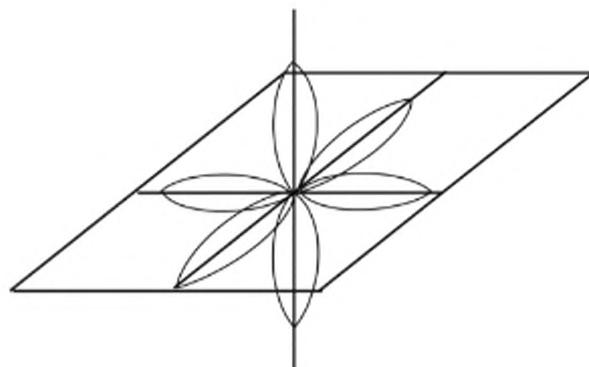


Рис. 6.2. Расположение шести эквивалентных электронных пар вокруг центрального атома: электронные облака направлены к вершинам октаэдра

СЭП, поскольку притяжение электронов двумя ядрами сильнее их притяжения одним ядром. Поэтому электроны двух НЭП могут двигаться ближе друг к другу, в результате чего две НЭП будут отталкиваться сильнее всего. Расстояние между электронами на НЭП и СЭП больше, чем в случае двух НЭП; поэтому отталкивание НЭП и СЭП слабее, чем в первом случае. Аналогичным образом снижается энергия отталкивания двух СЭП;

г) одна, а тем более две НЭП обычно располагаются в экваториальной плоскости молекулы.

6. Образование наряду с σ -связью, дополнительной π -связи между лигандом и центральным атомом происходит за счет одного p -электрона лиганда и одного из электронов центрального атома А. Типичный пример образования второй π -связи — связь центрального атома с атомом кислорода.

7. Наличие у молекулы электрического заряда приводит к изменению числа электронов, способных образовывать σ -связи с лигандами. Если заряд отрицателен, то это приводит к увеличению числа электронов на центральном атоме А и, следовательно, к увеличению числа электронных пар и наоборот.

8. Расчет *числа электронных пар* ($N_{ЭП}$) проводим следующим образом:

$$N_{ЭП} = 1/2(N_{S,A} + N_{P,A} + N_B - Z - N_{\pi}),$$

где $N_{S,A}$ — число валентных s -электронов центрального атома А; $N_{P,A}$ — число валентных p -электронов центрального атома А; N_B — число периферийных атомов; Z — заряд молекулы; N_{π} — число π -связей центрального атома с периферийными атомами.

Число электронных пар говорит о том, сколько периферийных атомов может быть присоединено к А. Поэтому *число ЭП* можно назвать *стерическим числом* (СЧ).

9. Число неподеленных электронных пар ($N_{НЭП}$) определяется как $N_{НЭП} = N_{ЭП} - N_B$.

10. Зная числа СЭП и НЭП, можно классифицировать молекулы по их типу. Для этого вводятся обозначения: А — любой центральный атом; X_n , где X — обозначение для любого периферийного атома, n — число СЭП; E_m , где E — обозначение для НЭП, m — число НЭП. Классификация молекулы будет выглядеть так: AX_nE_m .

Рассмотрим примеры установления геометрических структур по методу Гиллеспи.

Пример 1. Установить структуру SO_4^{2-}

$$1. N_{ЭП} = \frac{1}{2}(2 + 4 + 4 + 2 - 4) = 4.$$

$s + p + L - Z - \pi$

2. СЧ = 4.
3. Расположение ЭП — тетраэдрическое.
4. $N_{НЭП} = 0$.
5. Геометрическое строение молекулы — тетраэдр (рис. 6.3).
6. Тип молекулы AX_4 .

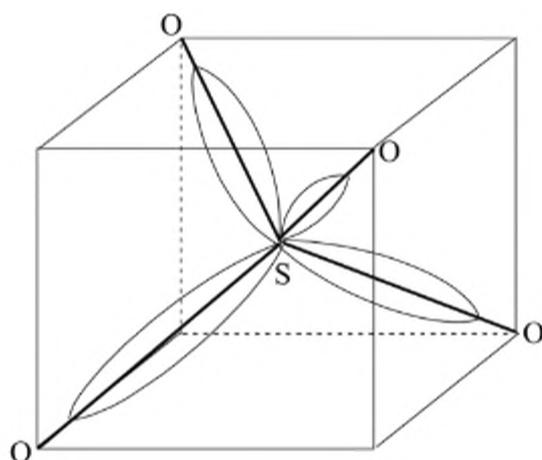


Рис. 6.3. Геометрическая структура молекулы SO_4^{2-}

Пример 2. Установить структуру $SOCl_2$

$$1. N_{ЭП} = \frac{1}{2}(2 + 4 + 3 + 0 - 1) = 4.$$

$s + p + L - Z - \pi$

2. СЧ = 4.
3. Расположение ЭП — тетраэдрическое.
4. $N_{НЭП} = 4 - 3 = 1$.
5. Геометрическое строение молекулы — пирамида — рис. 6.4.
6. Тип молекулы AX_3E .

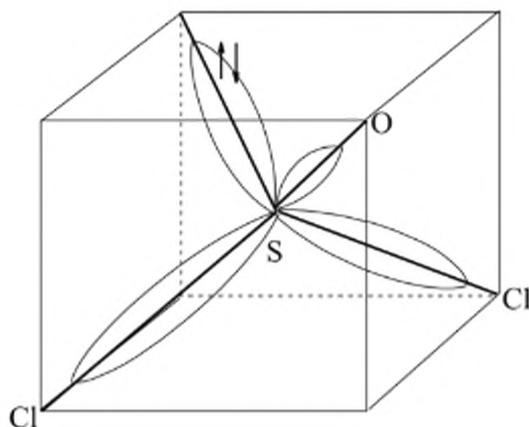


Рис. 6.4. Геометрическая структура молекулы SOCl_2

Следует иметь в виду, что расположение электронных пар и геометрическая структура молекулы — не одно и то же, что и видно из последнего примера.

Метод Гиллесли достаточно прост, в связи с этим он имеет целый ряд ограничений:

- 1) если расчет числа электронных пар дает полуцелое значение, то предсказать структуру трудно. Например, структура метильного радикала (число электронных пар 3.5) — плоская, а структура радикала CF_3 с тем же полуцелым числом электронных пар очень близка к пирамиде;
- 2) метод иногда дает неправильное представление о расположении в пространстве электронных пар. Например, согласно изложенной выше теории молекула воды должна иметь тетраэдрическое расположение электронных пар. На самом деле свободная молекула воды имеет две несвязывающие ЭП, одна из которых лежит в плоскости молекулы, а другая перпендикулярна к ней. Однако это уточнение не меняет вывода об угловой структуре молекулы с углом между связями O—H, близким к тетраэдрическому;
- 3) в ряде случаев метод Гиллесли предсказывает неверное геометрическое строение. Например [5], структура молекул SeCl_6^{2-} и TeCl_6^{2-} — октаэдрическая, несмотря на существование семи ЭП. Согласно теории Гиллесли эти молекулы не должны иметь октаэдрическую симметрию;
- 4) метод иногда дает неправильное представление об электронной структуре молекулы. Например, метод Гиллесли предсказывает в молекуле SF_6 существование шести электронных пар. Однако одна $3s$ - и три $3p$ -орбитали серы могут образовать только четыре ГО, способных вступать во взаимодействие с АО атомов фтора. Поэтому для описания химических связей в SF_6 необходимо привлекать d -орбитали атома серы.

В заключение обсуждения метода Гиллеспи можно сказать следующее. Хотя этот метод и позволяет предсказать примерное строение многих соединений, он не свободен от ряда недостатков. Основным оправданием к применению метода служит его простота, с которой на качественном уровне учтено взаимодействие между электронами.

6.3. СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кроме большого количества ковалентных соединений, в образовании молекул которых атомы металлов, как правило, не участвуют, широко известны соединения, молекулы которых состоят из центрального атома металла и периферийных атомов или молекул. Такие соединения обычно называют **комплексными** или **координационными**. Периферийные атомы или молекулы называют **лигандами**. Место, занимаемое лигандом вблизи центрального иона, называется **координационным местом**.

Простейший пример комплексного соединения — FeCl_4^- . В этом соединении химическая связь носит преимущественно так называемый донорно-акцепторный (ДА) характер. Поясним понятие о донорно-акцепторной связи в комплексах на примере FeCl_4^- . Анионы хлора имеют полностью заполненную верхнюю электронную подболочку — $3p^6$. Катион железа Fe^{3+} имеет наполовину заполненную d -подболочку — $3d^5$ и свободные $4s$ и $4p$ АО. Поэтому центральный ион имеет вакантные АО. Электроны заполненных p -орбиталей лигандов могут частично перейти (делокализоваться) на вакантные АО центрального иона. Следовательно, анионы хлора выступают как доноры электронов, а центральный ион железа — как акцептор электронов. Это приводит к образованию комплексных соединений с донорно-акцепторной связью. Отметим, что если лиганды обладают низколежащими вакантными МО, то электроны центрального атома получают возможность делокализоваться на МО лигандов; в этом случае говорят, что центральный ион проявляет *дативный* характер. Таким образом, в случае координационных соединений одновременно присутствуют как связи донорно-акцепторного типа, так и дативного.

В качестве лигандов в комплексных соединениях часто используют молекулы с неподеленными парами электронов, например, воды, аммиака, а также анионы фтора, хлора, брома и иода, анионы различных неорганических и органических кислот, например, CN^- , анион уксусной кислоты и т.д.

За исключением аниона уксусной кислоты перечисленные молекулы и ионы представляют собой *монодентатные* лиганды. **Монодентатным** лигандом называют молекулу, способную присоединяться к центральному иону только по одному координационному месту.

Довольно часто встречаются и *полидентатные* лиганды, способные к заполнению сразу нескольких мест около центрального иона. Лиганд называют **бидентатным**, если он способен присоединиться к центральному иону по двум положениям, например, анионы салициловой и уксусной кислот, **тридентатным** — тремя и т.д. Тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), имеющий химическую формулу $[-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2]_2$, способен координировать с центральным ионом по шести местам сразу.

Для комплексных соединений пока не сформулированы общие правила, аналогичные правилам Гиллеспи. Тем не менее нужно иметь в виду следующее:

1) если комплекс обладает двумя лигандами, то соединение имеет, как правило, линейную конфигурацию;

2) если комплекс обладает шестью лигандами, то соединение имеет, как правило, октаэдрическую конфигурацию;

3) в случае комплексов с четырьмя лигандами наблюдаются два типа структур: квадратная и тетраэдрическая. Для центрального иона со сферически-симметричным распределением электронной плотности (как это имеет место для ионов с подоболочками d^0 , d^5 , d^{10}) отрицательно заряженные лиганды стремятся расположиться как можно дальше друг от друга; в результате в этом случае, как правило, наблюдается тетраэдрическая конфигурация. В качестве примера можно привести FeCl_4^- с электронной конфигурацией центрального иона d^5 , AlCl_4^- с конфигурацией d^0 , ZnCl_4^{2-} с конфигурацией d^{10} , $\text{Cd(II)} - 4d^{10}$, $\text{Hg(II)} - 5d^{10}$, $\text{Mn(II)} - 3d^5$ (римскими цифрами указана степень окисления центрального атома). Следует, тем не менее, заметить, что ионы с другой конфигурацией d -подоболочки также способны образовывать тетраэдры, например, $\text{V(III)} - 3d^3$, $\text{Co(II)} - 3d^7$, $\text{Ni(II)} - 3d^8$;

4) ионы с конфигурацией d^8 обычно образуют квадрат: $\text{Pt(II)} - 5d^8$, $\text{Pd(II)} - 4d^8$, $\text{Rh(I)} - 4d^8$, $\text{Au(III)} - 5d^8$, $\text{Ir(I)} - 5d^8$, $\text{Ni(II)} - 3d^8$. Могут образовывать квадратные комплексы и ионы с другой конфигурацией d -подоболочки, например $\text{Cr(II)} - 3d^4$.

6.4. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение органических соединений обычно можно предсказать на основе представлений о гибридизации атомных орбиталей. Например, атомы углерода в насыщенных органических соединениях окружены другими атомами, которые располагаются в вершинах тетраэдра, построенного вокруг рассматриваемого атома. Простейший пример — молекулы метана и этана. Если при атоме углерода имеется двойная связь, то остальные атомы часто расположены в одной плоскости и углы между связями близки к 120° . Примером может

служить молекула этилена. В случае тройной связи наблюдается линейная геометрия, примеры — ацетилен, диацетилен.

Тем не менее изложенная теория гибридизации, так же как и теория отталкивания электронных пар, лишь очень качественно учитывает взаимодействие электронов между собой. Например, обычным объяснением тетраэдрической структуры метана является представление о четырех эквивалентных валентных орбиталях, которые построены из атомных орбиталей атомов водорода и гибридных $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей атома углерода. В этом случае молекула метана должна иметь два потенциала ионизации: меньший — ионизация электрона с МО, описывающих связи C—H, и второй, существенно больший — ионизация $1s$ -электронов атома углерода, которые почти не участвуют в образовании связей. На самом деле в случае метана наблюдается три потенциала ионизации [6]. Первый и наименьший, 12,5 эВ, соответствует ионизации электронов с МО, описывающих связи C—H при взаимодействии $2p$ -электронов атома углерода с $1s$ -электронами атомов водорода. Второй, 22,4 эВ, соответствует ионизации электронов с МО, описывающих связь C—H при взаимодействии $2s$ -электронов атома углерода с $1s$ -электронами атомами водорода. Третий и наибольший 290,7 эВ, наибольший, соответствует ионизации $1s$ -электронов атома углерода. Эти значения потенциалов ионизации можно сопоставить с потенциалами ионизации атома углерода и атома водорода, которые приведены в табл. 4.3. Видно, что соответствующие значения отличаются не сильно. Наблюдаемая картина легко объясняется в методе МО, но это требует более детального описания электронного строения методами квантовой химии, что выходит за рамки нашей книги. Таким образом, даже в случае самой простой молекулы метана теория гибридизации не всегда приводит к правильным результатам в описании электронного строения органических молекул.

Строение любой молекулы, строго говоря, определяется только устойчивой совокупностью ядер и электронов, энергия которой минимальна.

Молекула метана имеет тетраэдрическую структуру только потому, что система из четырех ядер атомов водорода и одного ядра атома углерода с десятью электронами имеет минимальную энергию только при тетраэдрической структуре! Молекула ацетилена имеет линейную структуру только потому, что энергия двух ядер углерода, двух протонов и 14 электронов минимальна при линейном строении. Однако абсолютно правильное представление о минимуме энергии как единственной причине, определяющей строение молекулы, оказывается неконструктивным при построении моделей на качествен-

ном уровне. Действительно, без проведения точных и сложных квантово-химических расчетов невозможно предсказать геометрию молекул. Тем не менее, несмотря на весьма приближенный характер правила Гиллеспи и представления о гибридизации, часто довольно удачно предсказывают правильную структуру молекул, которая соответствует минимуму полной энергии. Именно это обстоятельство позволяет успешно применять их на практике. Отказываться от использования этих упрощенных представлений не следует.

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971.
3. Gillespie R.J., Spencer J.N., Moog R.S. Demystifying introductory chemistry. Part 2. Bonding and molecular geometry without orbitals — the electron domain model // J.Chem.Ed. 1996. Vol. 73. No. 7. P. 622–627.
4. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. — М.: Мир, 1992.
5. Хаускрофт А., Констэбл Э. Современный курс общей химии. Т. 1. — М.: Мир, 2002.
6. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Наука, 1991.

ГЛАВА 7

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

К настоящему времени для изучения структуры и свойств молекул разработаны и активно используются сотни разнообразных методов. Многие из них требуют овладения сложными физическими теориями и применения дорогостоящей аппаратуры [1]. В этом разделе мы рассмотрим только некоторые из наиболее часто применяемых методов исследования строения молекул и постараемся дать простую интерпретацию сущности физических явлений, которые лежат в основе этих методов. Но сначала обратимся к рассмотрению движения атомов и молекул в пространстве и движения связанных атомов в молекулах. Это вызвано тем, что многие методы, которыми исследуют строение молекул, основаны на изучении движения электронов и атомов в молекулах и движения самих молекул.

7.1. СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

Точечная частица имеет три геометрические степени свободы: она может двигаться в трех взаимно-перпендикулярных направлениях. Говорят, что частица имеет три степени свободы.

Под **степенью свободы** в процессах с обменом энергией понимают такую степень свободы частицы, которая может участвовать в процессе обмена энергией.

Рассмотрим кинетическое поведение атомов. Среднюю кинетическую энергию одного моля атомов легко оценить на примере гелия. Хорошо известно, что теплоемкость одного моля гелия равна 12,47 Дж/(моль · К). Это означает, что при нагревании одного моля гелия на один градус требуется 12,47 Дж энергии.

При нагревании атомы гелия начинают быстрее двигаться в пространстве по всем трем осям, которые равноправны. Действительно, атомы гелия обладают только кинетической энергией, которую можно представить в эквивалентном по отношению к трем осям виде

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2) = E_x + E_y + E_z.$$

Это означает, что ускорение теплового движения вдоль одной оси при повышении температуры на один градус требует только 4,15 Дж. Последняя величина в точности равна $R/2$, где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314472(15) Дж/(моль·К). Этот вывод

мы распространим на любые атомы и молекулы, что находится в согласии с опытом: *поступательная теплоемкость, приходящаяся на одну поступательную степень свободы частицы, равна R/2*.

До этого момента мы игнорировали внутреннюю структуру атомов и молекул. Теперь рассмотрим, какую роль играют электроны и ядра атомов в процессах обмена энергией.

При температурах вблизи 300 К средняя кинетическая энергия одного моля атомов и молекул составляет в соответствии с выражением

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2}RT$$

примерно 3740 Дж/моль. Среднюю кинетическую энергию одной молекулы рассчитывают по уравнению

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2}kT,$$

где k — постоянная Больцмана, равная $R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Средняя кинетическая энергия одной молекулы при 300 К составляет $6,2 \cdot 10^{-21}$ Дж или 0,039 эВ на одну молекулу. Примерно такая же энергия по величине и передается при соударениях. Ранее нами было показано, что энергия возбуждения электронных уровней энергии требует около $3 \div 10$ эВ. Таким образом, та энергия, которая в среднем может быть передана от одной молекулы к другой, совершенно недостаточна для возбуждения электронных уровней энергии. Поэтому электроны в атомах и молекулах, несмотря на существование у каждого из электронов трех поступательных степеней свободы, как правило, не вносят вклада в общую теплоемкость. Исключения возможны только при наличии низко расположенных электронных уровней энергии.

Обратимся к ядрам атомов, которые входят в состав молекул. Каждое ядро обладает тремя поступательными степенями свободы. Но в составе молекул ядра связаны между собой химическими связями, и поэтому их движение не может происходить совершенно хаотично. Из-за существования химических связей движение ядер относительно друг друга может происходить только в некоторых пределах, иначе молекулы подверглись бы химическим превращениям. Если все ядра движутся согласованно, то такие перемещения могут быть значительными. Например, это имеет место при поступательном движении молекулы как единого целого. В этом случае все ядра в молекуле имеют одинаковую компоненту скорости в направлении поступательного движения.

Наряду с поступательным движением существует еще одна возможность для проявления синхронного движения ядер — это вращение молекул как целого. В общем случае нелинейных молекул имеется три вращательных степени свободы вокруг трех взаимно-пер-

пендикулярных осей, проходящих через центр масс. Центр масс обязательно должен находиться на оси вращения, так как в противном случае он смещался бы при повороте молекулы, что в отсутствие внешних сил невозможно.

Ранее было показано, что вращательная энергия квантуется и квант вращательной энергии определяется вращательной постоянной, равной $\hbar^2/(2I)$. Вращательные постоянные молекул обычно существенно меньше kT (при обычных температурах около 300 К значение kT составляет около 200 см^{-1} или $0,026 \text{ эВ}$, или $400 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$, или 2500 Дж/моль) и равны примерно 10 см^{-1} (120 Дж/моль или $0,0012 \text{ эВ/молекула}$). Поэтому вращения молекул легко возбуждаются при обычных температурах. Теплоемкость, приходящаяся на одну вращательную степень свободы, также равна $R/2$.

В отличие от нелинейных, линейные молекулы имеют только две вращательные степени свободы относительно двух взаимно-перпендикулярных осей, которые перпендикулярны к оси молекулы. Существует ли вращательная степень свободы относительно оси, совпадающей с осью молекулы? Строго говоря, такая степень свободы существует, но возбуждение вращения вокруг оси молекулы означает возбуждение вращения ядер вокруг оси, проходящей через центры ядер. Кванты вращательной энергии ядер также определяются вращательными постоянными $\hbar^2/(2I)$, где I — теперь момент инерции ядра. Для ядер вращательная постоянная составляет по порядку величины $(1,054)^2 \cdot 10^{-68} / (2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-30}) = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$, что намного больше kT . Следовательно, возбуждения вращательного движения ядер также не может быть в условиях, близких к обычным.

В целом молекула может иметь только $3N$ степеней свободы, где N — число ядер. Из этих $3N$ степеней свободы три приходится на поступательные, а три для нелинейных молекул или две для линейных молекул на вращательные степени свободы. Остальные степени свободы колебательные. Нелинейные молекулы имеют $3N - 6$ колебательных степеней свободы, а линейные — $3N - 5$.

В отличие от вращательных и поступательных степеней свободы на каждую колебательную степень свободы приходится величина теплоемкости, равная R , а не $R/2$. Это вызвано тем, что при возбуждении колебательного движения энергия расходуется не только на увеличение кинетической энергии ядер, но и на увеличение потенциальной энергии колебательного движения.

Необходимо заметить, что ситуация с колебательными степенями свободы значительно сложнее, чем с поступательными и вращательными. Дело в том, что типичные значения колебательных частот лежат в интервале $1000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. ($1 \text{ см}^{-1} \approx 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$.) Следовательно, кванты колебательного возбуждения будут составлять около $0,1\text{--}0,3 \text{ эВ}$, что лишь в несколько раз превосходит энергию теплового

движения (0,04 эВ при 300 К). Поэтому при температурах ниже комнатных (300 К) колебательное движение в молекулах возбуждено слабо, но при температурах выше комнатных колебания, особенно в многоатомных молекулах, уже эффективно возбуждаются. Комнатные температуры попадают в промежуточный интервал.

Все колебания в молекулах можно подразделить на валентные и деформационные. В случае валентных колебаний главным образом изменяется длина химической связи, а в случае деформационных — углы между связями. Валентные колебания имеют более высокие частоты, чем деформационные, так как на изменение угла требуется затратить меньше энергии. Число валентных колебаний равно числу связей между атомами в молекуле (двойные и тройные связи рассматриваются в этом случае как одна связь между атомами!). Частоты валентных колебаний составляют для связей С–Н, О–Н и т.д. около $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, С–С — около 1200 см^{-1} , С=C — 1700 см^{-1} , С≡С — 2200 см^{-1} , С=О — 1700 см^{-1} , деформационные колебания лежат обычно в районе 1000 см^{-1} . Из приведенных данных видно, что частота валентного колебания связи С–С растет по мере увеличения кратности связи. Это можно объяснить возрастанием прочности связи.

Обсудим данное явление более подробно. Частота осциллятора, изображенного на рис. 2.7, определяется выражением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m},$$

где m — масса колеблющейся частицы. В случае осциллятора (рис. 2.7), колеблющаяся масса m присоединена пружинкой к стенке, масса которой очень велика, и поэтому стенка не участвует в колебательном движении. В случае молекул каждый колеблющийся атом связан химическими связями, выполняющими роль пружин, с другими атомами, масса которых не является бесконечно большой. Поэтому все атомы, связанные химическими связями, участвуют в колебательном движении. Например, в молекуле HCl колеблются как атом водорода, так и атом хлора. Как следует из теории колебательного движения, формула для частоты колебаний осцилляторов типа HCl должна иметь вид

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}, \quad (7.1)$$

где μ — приведенная масса, равная

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2),$$

где m_1, m_2 — массы атомов, участвующих в химической связи, а k — силовая постоянная, характеризующая прочность связи. Энергия одинарной С–С связи составляет около 410 кДж/моль, двойной —

710 кДж/моль, тройной — 960 кДж/моль. Приведенная масса осциллятора С–С не зависит от характера связи. Таким образом, при переходе от одинарной связи к тройной следовало бы ожидать увеличения частоты осциллятора в 1,5 раза, что и наблюдается экспериментально.

Частоты С–С связей примерно в 2,5 раза меньше частоты С–Н связи. Это вызвано тем, что приведенная масса для колебаний связи С–С больше, чем для связи С–Н, а энергия С–С связи меньше.

Рассмотрим некоторые примеры конкретных молекул, формы колебаний которых изображены на рис. 7.1.

Молекула воды. Имеет 9 степеней свободы, из них три — поступательные, три — вращательные, три — колебательные. Из трех колебательных частот первые два колебания валентные, а третье — деформационное.

Молекула CO₂. Имеет 9 степеней свободы: три — поступательные, две — вращательные, четыре — колебательные. Из четырех колебательных частот — два колебания — валентные и два — деформаци-

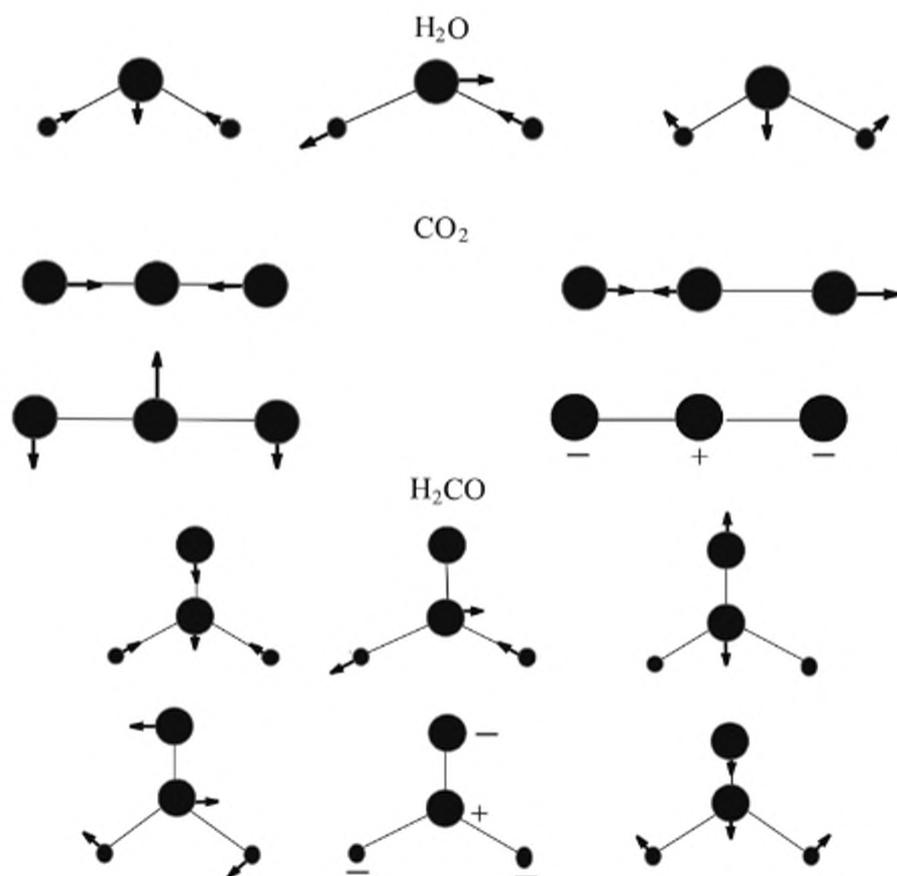


Рис. 7.1. Формы колебаний молекул H₂O, CO₂, H₂CO, полученные на основе точной теории

Знаки «+» и «-» означают направления колебаний, перпендикулярных плоскости листа

онные. Оба деформационных колебания отличаются только взаимно перпендикулярными плоскостями, в которых происходят колебания. Эти колебания имеют одну и ту же частоту и называются вырожденными.

Нелинейная молекула формальдегида имеет 12 степеней свободы: три — поступательные, три — вращательные, шесть — колебательные. Из шести колебаний — три колебания валентные и три — деформационные.

Из рис. 7.1 видно, что валентные колебания обычно распространяются на всю молекулу: колебания только одной связи — большая редкость. Точно так же деформационные колебания затрагивают в той или иной степени все углы.

Вернемся теперь к расчету теплоемкости молекул. Для атомов (одноатомных молекул) существует главным образом поступательная теплоемкость, равная $(3/2)R$. Для двухатомных молекул имеются три поступательные степени свободы, две вращательные и одна колебательная. Тогда для случая низких (комнатных) температур, не учитывая колебательные степени свободы, получаем $C = (3/2 + 3/2)R = (5/2)R$. В случае высоких температур теплоемкость равна $(7/2)R$.

В молекуле воды имеем три поступательные, три вращательные и три колебательные степени свободы. В случае низких температур без учета колебательных степеней свободы $C = (3/2 + 3/2)R = 3R$. В случае высоких температур нужно добавить к этому значению еще $3R$. В результате получаем $6R$.

7.2. ОБЩИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ

Ранее было показано, что атомы и молекулы обладают строго определенными уровнями энергии. Знание этих уровней энергии позволяет судить о строении молекул или атомов. Информацию о структуре уровней энергии получают главным образом из спектроскопии. Спектроскопия — это область науки, которая изучает строение материи с помощью наблюдения явлений поглощения и испускания квантов электромагнитного излучения, вызванных переходами системы с одного энергетического уровня на другой.

В случае поглощения кванта света происходит следующее: молекула с нижнего уровня переходит на более высокий, а в случае испускания кванта — все наоборот. Процессы, происходящие с испусканием квантов света, называют **люминесценцией** (рис. 7.2).

Выше мы говорили, что в молекулах существуют вращательные, колебательные и электронные уровни энергии. В соответствии с этим существуют виды спектроскопии — вращательная, колебательная и электронная. Во вращательной спектроскопии используется электромагнитное излучение с длинами волн в районе $100000 \div$

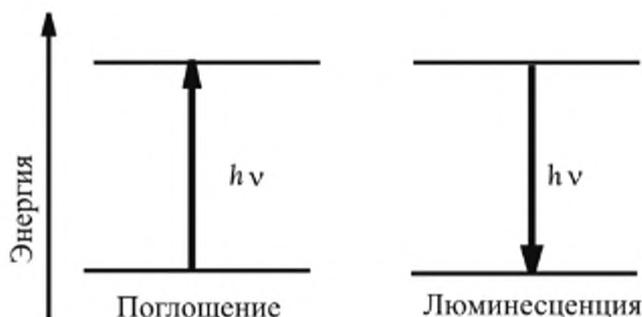


Рис. 7.2. Схема поглощения квантов света и люминесценции

1000 мкм, что эквивалентно частотам $0,1 - 10 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Колебательные уровни энергии в молекулах исследуются с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии. В ИК спектроскопии используется диапазон длин волн в интервале $1000 - 2,5 \text{ мкм}$, что эквивалентно волновым числам $10-4000 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Электронная спектроскопия имеет дело с излучением в интервале $1000-100 \text{ нм}$, что соответствует $10^4-10^5 \text{ см}^{-1}$. В электронной спектроскопии выделяют обычно спектроскопию ультрафиолетового (УФ) диапазона, которая находится в области длин волн $100-400 \text{ нм}$, и видимого диапазона в области $400-730 \text{ нм}$. Свыше 730 нм — это спектроскопия области ИК, ближней к видимому диапазону.

7.3. ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

Регистрация спектров поглощения происходит одинаково во всех спектроскопических методах исследования. Для этого пучок света определенной длины волны направляют на кювету с исследуемым веществом, концентрация которого обычно известна. Исследуемое вещество может находиться в газовой, жидкой или твердой фазах. Измеряют интенсивность света, падающего на кювету (I_0) и вышедшего из кюветы (I). Сравнение этих двух интенсивностей дает информацию об эффективности поглощательной способности вещества. Наша задача заключается в нахождении зависимости интенсивности света, вышедшего из кюветы, от длины кюветы и концентрации исследуемого вещества.

Рассмотрим сначала поглощение света в очень тонкой кювете толщиной l . Будем считать, что кювета настолько тонка, что доля поглощенного света при прохождении кюветы крайне невелика. Количество поглощенного в этой кювете света (ΔI) будет определяться интенсивностью падающего света, удельным коэффициентом поглощения вещества (α), его концентрацией ($[C]$), а также длиной кюветы (l). Ясно, что увеличение каждого из параметров, например, в два раза будет увеличивать количество поглощенного света также

в два раза (в малом все линейно!). Это означает, что поглощение света будет определяться произведением всех четырех параметров:

$$\Delta I = -I_0 \alpha [C] l.$$

Знак «—» поставлен для того, чтобы учесть, что свет по мере прохождения кюветы теряет интенсивность. Из последней формулы видно, что при некоторой длине кюветы l_0 свет уменьшится в два раза по интенсивности (рис. 7.3). Если кювету еще увеличить на длину l_0 , то свет опять потеряет в два раза по интенсивности и т. д. То есть при некоторой длине кюветы выживет только половина квантов; если увеличить длину кюветы вдвое, то выживет половина квантов от половины и т.д. Все это полностью аналогично ситуации с распадом нейтронов: там за время полураспада выживала только половина исходных нейтронов.

Таким образом, кванты света, проходя толщину l_0 , имеют один шанс из двух выжить и один шанс из двух поглотиться веществом. Это означает, что интенсивность света на выходе из кюветы с толщиной l будет пропорциональна $2^{-l/l_0}$ или $\exp(-kl)$, где роль k играет эффективность поглощения, равная $\alpha[C]$. Следовательно

$$I = I_0 \exp(-\alpha[C]l).$$

Последняя формула отражает **закон Бугера—Ламберта—Бера** (или просто Ламберта—Бера). В спектроскопии обычно при написании закона Ламберта—Бера стараются использовать десятичную шкалу вместо шкалы « e »:

$$I = I_0 10^{-\epsilon[C]l}, \quad (7.2)$$

где ϵ связана с α соотношением

$$\epsilon = \alpha / \ln 10. \quad (7.3)$$

Величину ϵ называют **молярным коэффициентом поглощения** конкретного вещества. Ее размерность — л/(моль·см). Молярные коэффициенты поглощения в электронных спектрах меняются в очень широком диапазоне — от 0 до 10^5 л/(моль·см). В ИК-спектрах наибольшие молярные коэффициенты поглощения достигают значений около 10^2 л/(моль·см).

Безразмерную величину $\epsilon[C]l$ обозначают через D и называют **оптической плотностью**:

$$D = \epsilon[C]l. \quad (7.4)$$

Если $D = 1$, то это означает, что интенсивность света, прошедшего через кювету, уменьшилась в 10 раз.

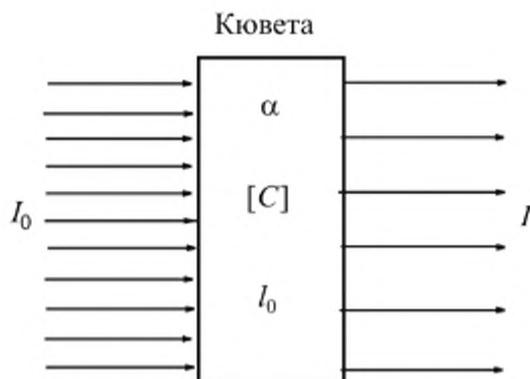


Рис. 7.3. Прохождение света через кювету с веществом

Молярному коэффициенту поглощения можно придать простую геометрическую интерпретацию. Величина оптической плотности не зависит от типа используемых единиц, так как показывает, как для данного вещества, взятого в некоторой концентрации, затухает интенсивность света после прохождения кюветы. Если концентрацию выразить в числе частиц в 1 см^3 , то величина ϵ окажется выраженной в см^2 . В этом случае молярный коэффициент поглощения называют **сечением поглощения** и обозначают буквой σ . Если молярный коэффициент поглощения имел некоторое значение л/(моль·см), то, чтобы узнать величину σ в см^2 , нужно исходное значение ϵ поделить на $6,023 \cdot 10^{20}$:

$$\sigma = \epsilon / 6,023 \cdot 10^{20}.$$

Для разрешенных электронных переходов с молярным коэффициентом поглощения вблизи 10^4 л/(моль · см) значение σ соответственно около $2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что примерно на два порядка меньше геометрического сечения молекулы. Следовательно, величину σ в см^2 можно интерпретировать как размер некоторой области на поверхности молекулы, в которую кванту света нужно попасть, чтобы вызвать поглощение света; это своего рода ахиллесова пята молекулы.

7.4. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронные спектры поглощения и люминесценции используют для идентификации соединений и их содержания в образцах. Метод люминесценции обладает часто очень высокой чувствительностью по сравнению с методом поглощения, и его нередко применяют в аналитических целях для количественного определения люминесцирующих веществ. Знание спектров поглощения и люминесценции важно при подборе красителей, для создания лазеров и т.д.

Переходы электронов между электронными уровнями энергии молекул в электронной спектроскопии делят на типы в соответствии с характером задействованных в переходах МО: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ (через n обозначена неподеленная пара электронов). Некоторые из переходов схематически представлены на рис. 7.4. Заметим, что как электронные, так и ИК-спектры поглощения обычно представляют в виде зависимости $\log(\epsilon)$ от длины волны (или в зависимости от энергии электромагнитного излучения, выраженной в см^{-1}). Поскольку в действительности ширина энергетических уровней по разным причинам оказывается не бесконечно узкой, зависимость $\log(\epsilon)$ от длины волны света является непрерывной, с проявляющимися на ней отдельными полосами поглощения конечной (иногда очень большой) ширины.

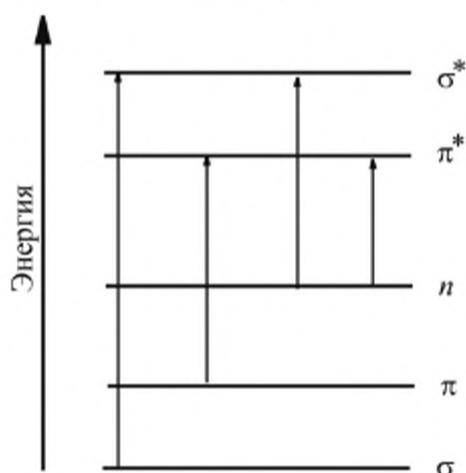


Рис. 7.4. Схема электронных переходов между уровнями, которым соответствуют указанные типы МО

Переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ характерны для любых соединений, содержащих σ -связи, например, для насыщенных углеводородов. Обычно эти переходы лежат в дальней УФ области спектра и имеют высокие интенсивности. На рис. 7.5 представлен электронный спектр поглощения циклопропана, в котором присутствуют только σ -связи и который может быть обусловлен поэтому только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходами. Видно, что эти переходы имеют место на длинах волн вблизи 200 нм ($50\,000\ \text{см}^{-1}$) и короче. Типичный коэффициент экстинкции переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ в максимумах полос поглощения лежит в районе $10^3\ \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$.

Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ для изолированных двойных связей наблюдаются в более длинноволновой области, например, в области 250 нм ($40\,000\ \text{см}^{-1}$). Это иллюстрирует спектры поглощения гексена-3, приведенные на рис. 7.5. Интенсивность переходов в этом случае не очень велика: $\epsilon \approx 100\ \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$. Но если молекулы обладают разветвленной системой сопряженных связей, то полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ поглощения могут сдвигаться в видимую область (растет ширина потенциальной ямы) и интенсивность переходов возрастает (рис. 7.6) до

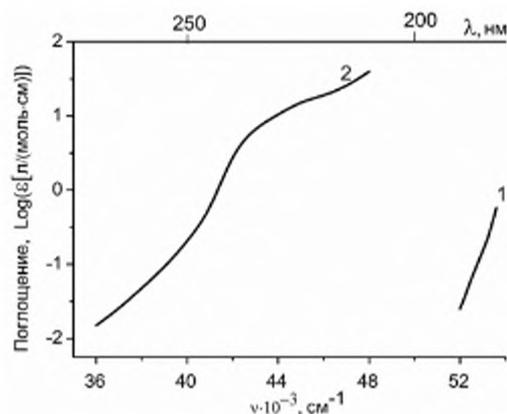


Рис. 7.5. Электронные спектры поглощения циклопропана (1) и гексена-3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$) (2). Значения ϵ в единицах л/(моль · см)

значений $\epsilon \approx 10^4 \div 10^5$ л/(моль · см). Молярный коэффициент поглощения характеризует спектр поглощения. Спектр люминесценции отражает в относительных единицах интенсивность излучаемого света.

Довольно часто электронные переходы выглядят достаточно сложным образом, причем во многих случаях полосы поглощения расщеплены на большое число линий. Это связано с тем, что электронные переходы осуществляются с возбуждением колебательных и вращательных уровней энергии в молекулах (см. рис. 7.6). Спектры люминесценции обычно сдвинуты в более длинноволновую область по сравнению со спектрами поглощения. Это вызвано тем, что в спектрах поглощения переходы происходят главным образом из основного колебательного состояния самого низколежащего основного электронного состояния в возбужденные колебательные состояния следующего электронного состояния, в то время как в спектрах люминесценции переходы происходят из основного колебательного состояния возбуж-

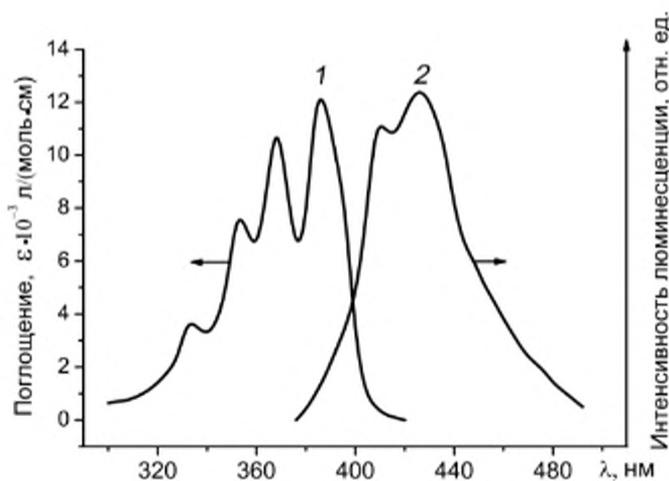


Рис. 7.6. Электронный спектр поглощения (1) и спектр люминесценции (2) 9,10-дифенилантрацена

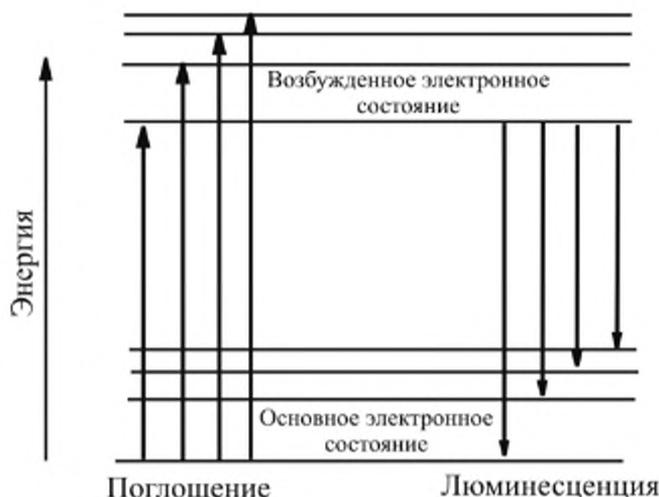


Рис. 7.7. Схема переходов между электронно-колебательными уровнями энергии при поглощении и люминесценции

денного электронного состояния в возбужденные колебательные состояния основного электронного состояния (рис. 7.7).

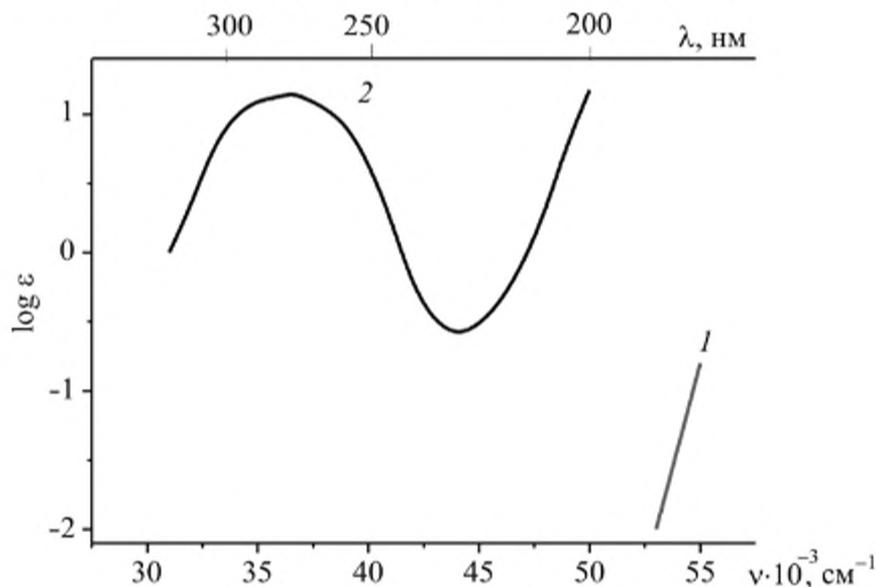


Рис.7.8. Переход $n \rightarrow \sigma^*$ в воде (1) и $n \rightarrow \pi^*$ в ацетоне (2)

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ обычно характеризуются тем, что они невелики по интенсивности (рис. 7.8); соответствующие значения молярных коэффициентов поглощения составляют $10 \div 1000$ л/(моль · см).

7.5. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектроскопию широко применяют для идентификации органических и неорганических соединений. Переходы между колеба-

тельными уровнями энергии отражают разность уровней энергии осциллятора, которые определяются формулой

$$E_n = hv(n + 1/2), \quad (7.5)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Переходы осуществляются между соседними уровнями энергии, отличающимися значениями колебательного квантового числа n на ± 1 . Переходы с изменением n на ± 2 также иногда наблюдаются, но их интенсивность гораздо меньше. При нормальных температурах переход происходит, как правило, с основного колебательного уровня на первый возбужденный. Поэтому каждой частоте колебания молекул обычно соответствует одна линия. В качестве примера на рис. 7.9 приведен спектр ИК-поглощения молекул воды в газовой фазе. Из рис. 7.9 видно, что в спектре присутствуют только две линии поглощения — 1700 и 3700 см^{-1} , а не три, как это следовало из теории. Это объясняется тем, что два валентных колебания дают очень близкие частоты в области 3700 см^{-1} , которые налагаются друг на друга, и их трудно различить. Третья частота деформационного колебания находится в области 1700 см^{-1} . Как и следовало ожидать, частота деформационного колебания существенно ниже частот валентных колебаний.

Из рис. 7.9 также видно, что колебательные полосы на 1700 и 3700 м^{-1} состоят из множества отдельных линий. Это связано с тем, что каждый колебательный уровень энергии представляет собой совокупность вращательных уровней, и при переходах между колебательными уровнями происходят также переходы и между различными вращательными уровнями энергии.

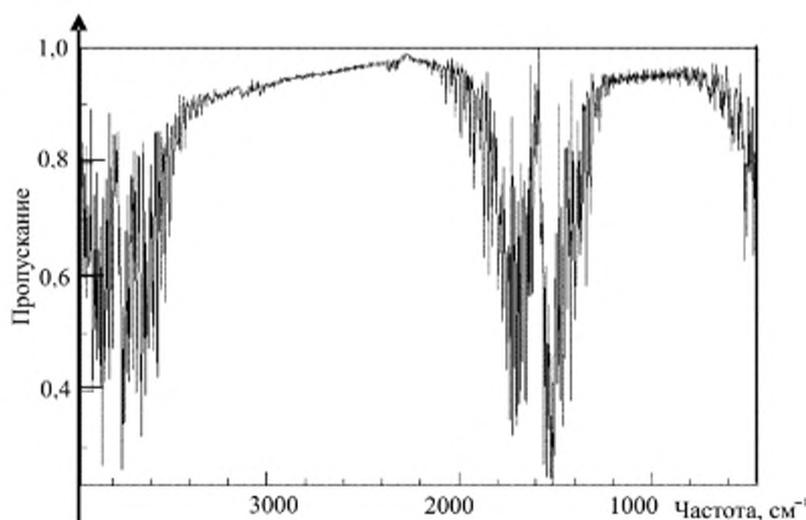


Рис. 7.9. Спектр ИК-поглощения молекул воды в газовой фазе

Молекулы с большим числом атомов имеют больше колебательных частот, и их спектры ИК-поглощения выглядят гораздо сложнее. В химической практике спектры ИК нередко регистрируют при пропускании света через твердые смеси, например с KBr, приготовленных в виде таблеток или в растворах. Вращательная структура в твердых и жидких образцах, как правило, не проявляется. На рис. 7.10 приведен ИК-спектр антрацена, зарегистрированный для раствора этого соединения в неполярной жидкости. Видно большое число полос на частотах вблизи 1000 см^{-1} . Эта область спектра обычно служит для идентификации веществ, так как несмотря на сложную структуру спектра, молекулы обладают различающимися спектрами в этой части спектрального диапазона, чего нельзя часто сказать об области выше 1500 см^{-1} .

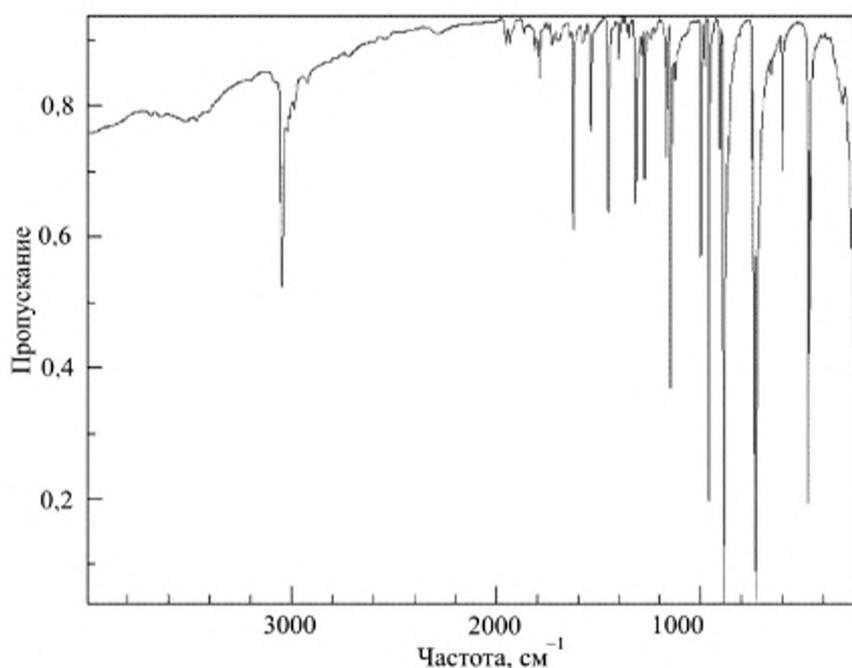


Рис. 7.10. ИК-спектр поглощения антрацена в растворе CCl_4

7.6. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Вращательные уровни энергии линейных молекул определяются выражением

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \quad (7.6)$$

Переходы происходят только между соседними уровнями, для которых значение квантового числа J отличается на ± 1 . Однако в

отличие от колебательной спектроскопии расстояние между отдельными уровнями энергии при обычных температурах гораздо меньше kT , и вследствие этого многие уровни заселены. Поэтому в спектрах наблюдают переходы между несколькими различными соседними вращательными уровнями энергии, а не только переходы из самого нижнего уровня (рис. 7.11). Расстояние между соседними уровнями энергии равно

$$E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1) - (J-1)J] = 2BJ, \quad (7.7)$$

а расщепление между двумя соседними линиями в спектре составляет $2B$. Таким образом, измеряя расстояние между двумя соседними линиями, можно рассчитать величину вращательной постоянной молекулы, а через нее — момент инерции и расстояние между ядрами в молекуле.

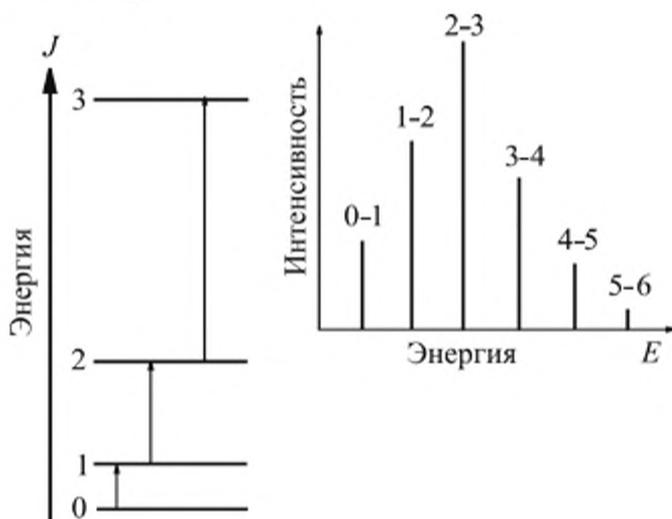


Рис. 7.11. Схема вращательного спектра

7.7. МАГНИТНАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Существует два основных типа магнитной радиоспектроскопии — электронная и ядерная. В обоих случаях спектроскопия основана на регистрации поглощения энергии электромагнитного излучения электронными или ядерными спинами в магнитном поле.

Спин электрона или ядра представляет собой механический момент количества движения. В отсутствие магнитного поля спины ориентированы совершенно хаотическим образом (рис. 7.12). В магнитном же поле электроны и ядра благодаря существованию у них спина ведут себя как магнитные стрелки: спины стремятся ориентироваться к полюсам магнита. Однако в отличие от обычной магнитной стрелки, которая ориентируется только в одном направлении, «магнитные стрелки» элементарных частиц со спином $1/2$ ориенти-

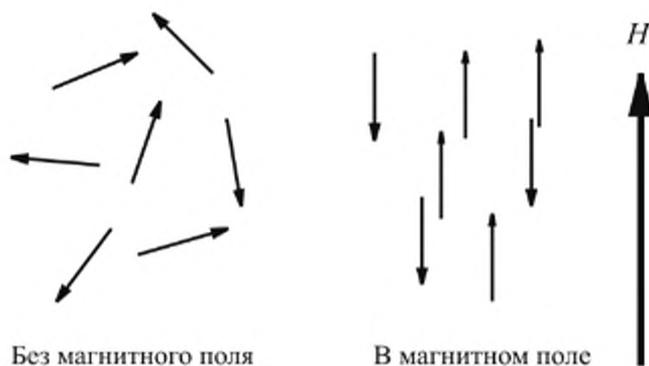


Рис. 7.12. Ориентация спинов с $S = 1/2$ в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле

руются в двух направлениях — по полю (проекция спина на ось магнитного поля равна $1/2$) и против поля (проекция спина на ось магнитного поля равна $-1/2$). Отсутствие промежуточных значений может показаться очень странным, но дело в том, что сам процесс измерения вынуждает частицы демонстрировать это явление. В качестве классического аналога измерения только двух значений можно привести следующий пример, который пригоден только для частиц со спином $1/2$.

Предположим, что перед нами стоит задача измерить проекции хаотично ориентированных на плоскости стрелок с помощью обычной линейки. Стрелки могут свободно вращаться вокруг своей оси. Проекцию будем рассчитывать как расстояние вдоль линейки от острого конца стрелки к тупому. Ориентация линейки (как и магнитного поля) в пространстве жестко задана. Тогда, пододвигая параллельно линейку к той или иной стрелке, мы вынудим ее поворачиваться вокруг своей оси и ориентироваться вдоль линейки. В этом случае мы всегда будем измерять одну и ту же проекцию по величине, но только со знаком плюс или минус в зависимости от ориентации стрелки относительно шкалы на линейке (рис. 7.13). Можно полагать, что нечто аналогичное происходит и со спинами в системе. Причем роль линейки может на себя брать магнитное или электрическое поле, поле соседнего ядра или электрона. В отличие от линейки магнитное поле пронизывает пространство в каждой точке и его не нужно пододвигать к спину.

Если спин частицы (I) больше $1/2$, то число возможных ориентаций спина относительно направления оси магнитного поля равно $2I + 1$. Величины проекций спина на направление поля меняются от максимального ($+I$) до минимального ($-I$) значения через единицу и равны: $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ (рис. 7.14). На рис. 7.14 показаны пять проекций спина $I = 2$ на ось магнитного поля.

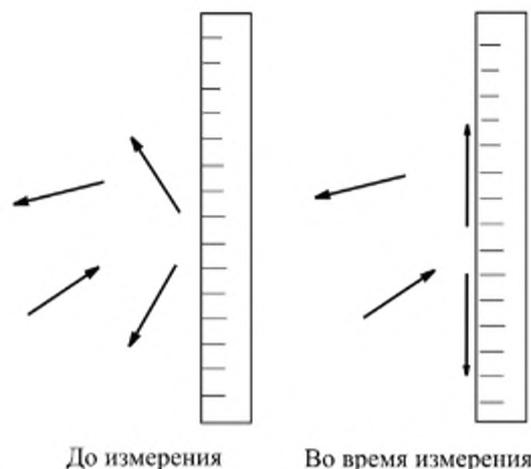


Рис. 7.13. Измерение проекций стрелок с помощью линейки, взаимодействующей со стрелками

В случае, когда частица в магнитном поле ориентируется подобно магнитной стрелке, говорят, что частица имеет магнитный момент. Магнитный момент элементарной частицы обычно пропорционален спиновому моменту: если частица имеет спин, то она имеет и магнитный момент. Если величина магнитного момента частицы (μ) известна, то можно рассчитать значение энергии частицы в магнитном поле. Для частиц со спином $1/2$, ориентированных по полю, эта энергия равна $-\mu H$, а для частиц, ориентированных против поля, она равна μH . Величину индукции магнитного поля обычно измеряют в единицах тесла (Тл), причем $1 \text{ Тл} = 10\,000 \text{ Э}$ (Эрстед) или $10\,000 \text{ Гс}$ (Гаусс). Расстояние между спиновыми (магнитными) уровнями энергии частицы с магнитным моментом μ равно $2\mu H$.

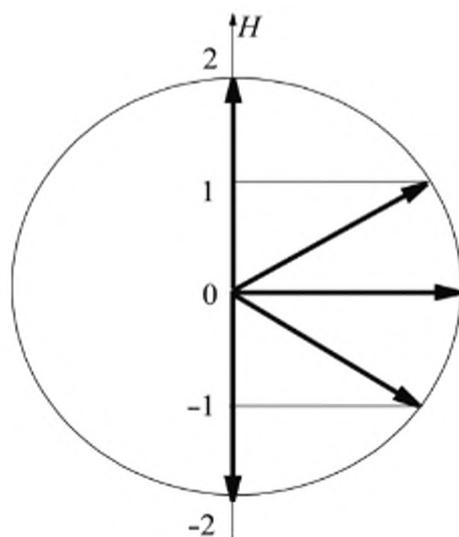


Рис. 7.14. Проекция спина $l = 2$ на ось магнитного поля

Магнитный момент электрона равен $-928,476 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл ($\approx 10^{-23}$ Дж/Тл). Следовательно, в поле около 1 Тл расщепление между уровнями энергии будет составлять около $2 \cdot 10^{-23}$ Дж, что примерно в 200 раз меньше величины kT , которая при комнатной температуре равна примерно $400 \cdot 10^{-23}$ Дж. В случае протона магнитный момент меньше электронного магнитного момента примерно в 1000 раз и равен $1,410 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл ($\approx 10^{-26}$ Дж/Тл). Соответственно во столько же раз меньше расщепление между двумя уровнями энергии.

В магнитной радиоспектроскопии, так же как и в других видах спектроскопии, регистрируют поглощение энергии электромагнитного излучения, связанное с переходами спинов с нижнего уровня на верхний (рис. 7.15).

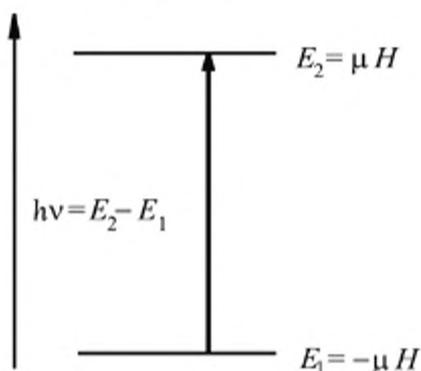


Рис. 7.15. Схема метода магнито-резонансной спектроскопии

Таким образом, приборы регистрируют поглощение очень малых по величине квантов энергии, которые гораздо меньше энергии теплового движения молекул.

Технически запись спектров магнитного резонанса часто осуществляют, фиксируя частоту радиоизлучения и медленно изменяя напряженность магнитного поля. Как только выполняется условие равенства энергии квантов радиоизлучения и расстояния между энергетическими уровнями

$$h\nu = E_2 - E_1 = 2\mu H, \quad (7.8)$$

наблюдается поглощение энергии. Это поглощение регистрируется специальным устройством типа радиоприемника. Схема регистрации такого спектра изображена на рис. 7.16.

Необходимо обратить внимание на то, что линия поглощения не является бесконечно узкой. Это говорит о том, что напряженность магнитного поля, для которого выполняется условие резонанса (7.8), не является единственной. Линия поглощения электромагнитной энергии в зависимости от напряженности магнитного поля обладает конечной шириной, так как в образце всегда существуют локальные

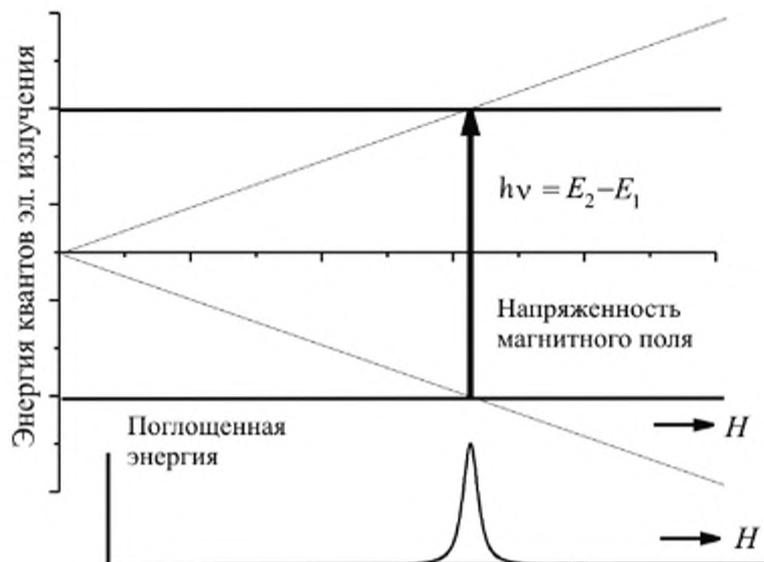


Рис. 7.16. Схема поглощения энергии электромагнитного излучения в магнито-резонансной спектроскопии с разверткой магнитного поля при постоянной частоте электромагнитного излучения

магнитные поля, которые, складываясь или вычитаясь с магнитным полем внешнего магнита, несколько меняют резонансную частоту электронных или ядерных спинов в некотором диапазоне энергий. Например, локальные магнитные поля могут создаваться магнитными моментами соседних электронов или ядер, что может довольно значительно менять резонансную частоту переходов. В результате возможно как уширение отдельных полос, так и их расщепление на несколько новых линий поглощения. Число, интенсивность и расположение линий, возникших вследствие расщепления, может дать чрезвычайно ценную информацию о структуре и количестве частиц, обладающих спином и находящихся рядом с регистрируемым спином. Если локальное магнитное поле добавляется к напряженности магнитного поля магнита, то резонансное поглощение электромагнитной энергии произойдет в магнитном поле с меньшей напряженностью, чем для ситуации, в которой частица находится только в магнитном поле внешнего магнита. Если локальное поле вычитается из поля магнита, то переход будет наблюдаться при более высокой напряженности магнитного поля магнита. В первой ситуации поглощение энергии будет наблюдаться в более слабом поле, а во второй — в более сильном.

Рассмотрим сначала явление магнитной резонансной спектроскопии на примере **электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)**. Метод ЭПР широко применяется для исследования свободных радикалов, которые обладают неспаренным электроном. К свободным радикалам относятся такие частицы, как атомы H и N, радикалы

$\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NH}_2$, ион-радикал $\cdot\text{C}_6\text{H}_6^-$ и многие другие. Эти частицы возникают в ходе разнообразных химических реакций. Начнем наше рассмотрение с самой простой частицы — атома водорода.

Спектр ЭПР атомов водорода приведен на рис. 7.17. Видно, что сигнал поглощения состоит из двух линий. Дело в том, что спин электрона и спин протона ориентируются во внешнем магнитном поле только по полю или против поля. Магнитное поле протона в первом случае усиливает поле внешнего магнита для неспаренного электрона, а при противоположной ориентации — ослабляет. В итоге резонансное условие для поглощения выполняется при двух значениях внешнего магнитного поля. Линии отстоят друг от друга на расстоянии, значительно превышающем их ширину.

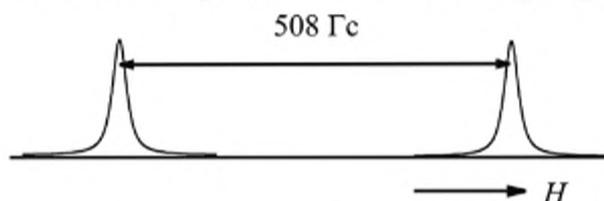


Рис. 7.17. Спектр ЭПР атомов водорода

На рис. 7.18 представлен спектр ЭПР метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$. В этом радикале имеются три эквивалентных протона, которые могут быть ориентированы в магнитном поле четырьмя различными способами (рис. 7.19). Средние из приведенных на рисунке ориентации могут осуществиться тремя способами, и поэтому интенсивность средних линий в три раза выше, чем у крайних. Если бы протоны были не эквивалентны, то спектр ЭПР выглядел бы намного сложнее. Дополнительные линии, появляющиеся в спектрах ЭПР в результате взаимодействия электронного спина и спинов ядер, называют *сверхтонкой структурой спектров* (СТС).

Перейдем теперь к рассмотрению метода **ядерного магнитного резонанса** (ЯМР) [2], важным частным случаем которого является *про-*

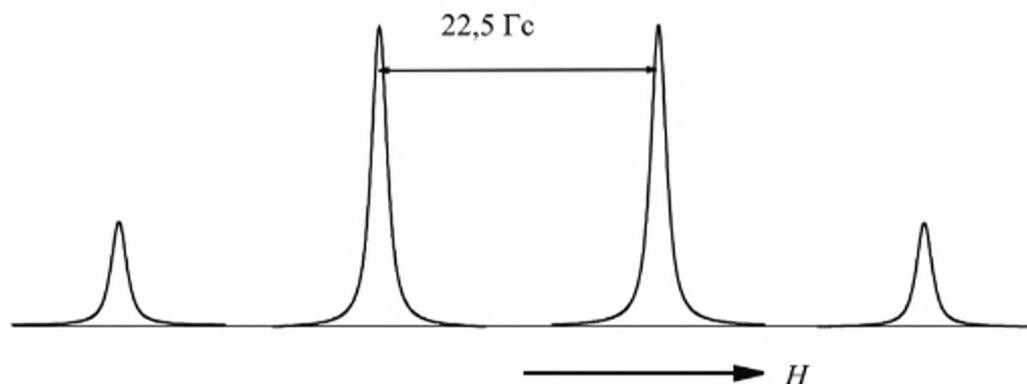


Рис. 7.18. Спектр ЭПР радикала $\cdot\text{CH}_3$

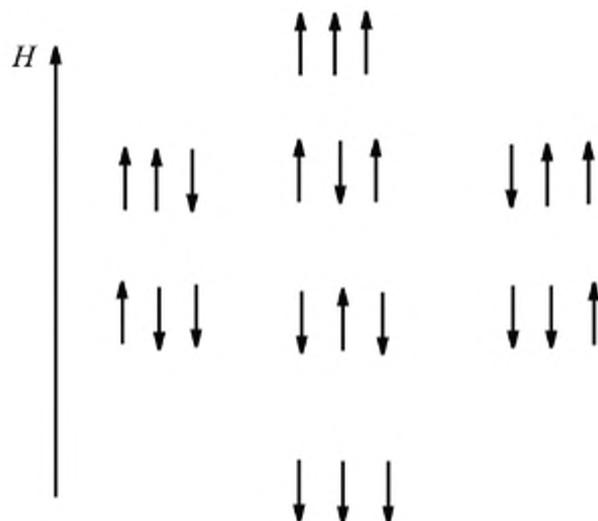


Рис. 7.19. Возможные ориентации ядерных спинов атомов водорода в радикале $\cdot\text{CH}_3$, находящемся во внешнем магнитном поле H

тонный магнитный резонанс (ПМР). На явлении ПМР остановимся более подробно, так как остальные варианты ЯМР на других ядрах можно рассмотреть аналогичным образом.

В случае одного протона в спектре ПМР наблюдается одна линия поглощения в соответствии с рис. 7.16. Положение сигнала от протона существенно зависит от действующего на протон магнитного поля — поле магнита плюс поля от других частиц со спином.

Эквивалентные протоны также дают одну линию, в которой интенсивности переходов для каждого из протонов просто суммируются. Под эквивалентностью протонов понимается их химическая эквивалентность. Например, все протоны в молекуле метана эквивалентны. Аналогично эквивалентны протоны в молекулах этана или бензола. Эквивалентны все протоны и в случае гексаметилбензола. Появление только одной линии в спектрах ПМР эквивалентных протонов или других эквивалентных ядер можно объяснить следующим образом. Эквивалентные в магнитном отношении ядра ведут себя как одно ядро с суммарным ядерным спином (I_s), равным произведению числа ядер (n) на величину спина ядра (I):

$$I_s = nI.$$

В магнитном поле уровень энергии частицы со спином I_s расщепляется на $2I_s + 1$ подуровень. На рис. 7.20 в качестве примера изображены уровни энергии четырех эквивалентных протонов с суммарным спином $I_s = 2$ в отсутствие внешнего магнитного поля и в его присутствии. Видно, что исходный уровень расщепляется в магнитном поле на 5 подуровней. Там же показана ориентация суммарного спинового момента, характерная для каждого подуровня энергии.

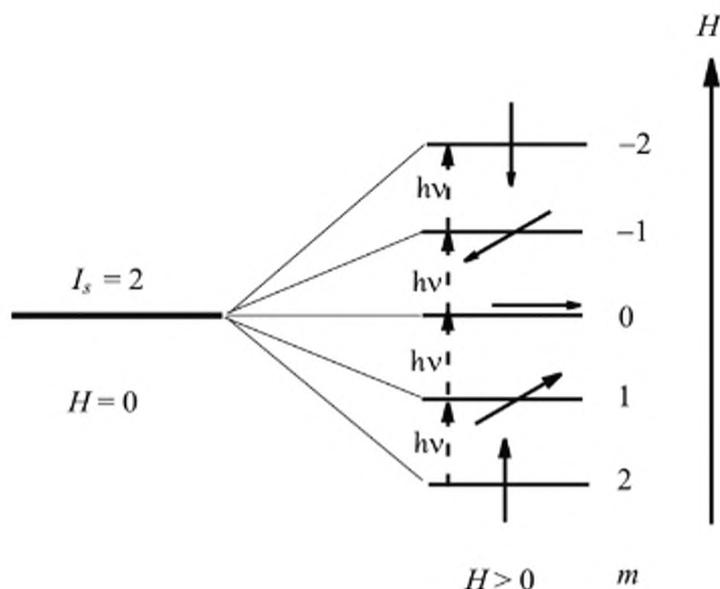


Рис. 7.20. Магнитный резонанс в случае четырех эквивалентных протонов

Переходы под действием электромагнитного поля происходят между соседними уровнями энергии. Они изображены пунктирными стрелками. Видно, что имеется четыре перехода с одинаковой энергией $h\nu$, т.е. от четырех эквивалентных протонов будет наблюдаться только одна полоса, интенсивность которой в четыре раза выше, чем от одного протона. Аналогичным образом можно рассмотреть случай с любым числом эквивалентных ядер.

Наиболее важным параметром для установления химической структуры соединений методами ЯМР является так называемый *химический сдвиг*, который наблюдается для любых ядер, обладающих магнитным моментом. Рассмотрим проявление химического сдвига в спектрах ПМР.

Обычно протон окружен электроном, который движется вокруг ядра на атомной орбитали, близкой к $1s$. Если образец внести в магнитное поле, то электроны начинают под действием внешнего магнитного поля двигаться так, чтобы уменьшить влияние внешнего поля в центре распределения электронного облака. А в этом центре как раз и находится протон. Следовательно, чем выше плотность электронного облака на атомной орбитали атома водорода, входящего в состав молекулы, тем больше отрицательная добавка к полю внешнего магнита, действующего на ядерный спин, и тем сильнее нужно увеличивать магнитное поле магнита для наблюдения резонанса. Поэтому, чем больше электронная плотность на атомной орбитали протона, тем выше поле, в котором наблюдается сигнал, и наоборот.

Экспериментально было установлено, что у соединения $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ — тетраметилсилана (ТМС) — все протоны эквивалентны и экранированы от внешнего поля наиболее сильно. Это означает, что сигнал ЯМР протонов ТМС находится в наиболее высоком магнитном поле, и поэтому его удобно взять за стандарт (нуль) отсчета.

В подавляющем большинстве молекул резонансное магнитное поле для протонов будет меньше, чем для ТМС. Обозначим поле, в котором наблюдается сигнал ТМС, через H_0 . Тогда сигнал всех остальных протонов будет наблюдаться в полях с меньшей напряженностью, равной $H_0 - \delta H_0$. Величину δH_0 называют **химическим сдвигом**. Химический сдвиг в единицах напряженности магнитного поля невелик: $\delta H_0/H_0 = 0 \div 10^{-6}$. Поэтому его обычно задают в миллионных долях (м.д.) и обозначают как δ . Это означает, что если величина $\delta = 0,5$, то сигнал этого протона наблюдается в меньшем, чем у ТМС, поле на величину, равную $0,5 \cdot 10^{-6} H_0$. Учитывая, что напряженность сверхпроводящих магнитов на жидком гелии сейчас достигает 100000 Гс, то все сигналы ЯМР протонов укладываются в интервале 0,1 Гс.

Пример сигналов ПМР с различной степенью экранированности протонов приведен на рис. 7.21. Видно, что сигнал ПМР в хлористом метиле сдвинут в более слабое поле по сравнению с сигналом ПМР иодистого метила, что легко объясняется более высокой электроотрицательностью атома хлора. В присутствии атома хлора электронная плотность сильнее оттянута от атомов водорода, чем в аналогичных молекулах, в которых хлор заменен иодом.

Очень интересно проявление химических сдвигов в ароматических соединениях. Рассмотрим в качестве примера бензол. Бензол

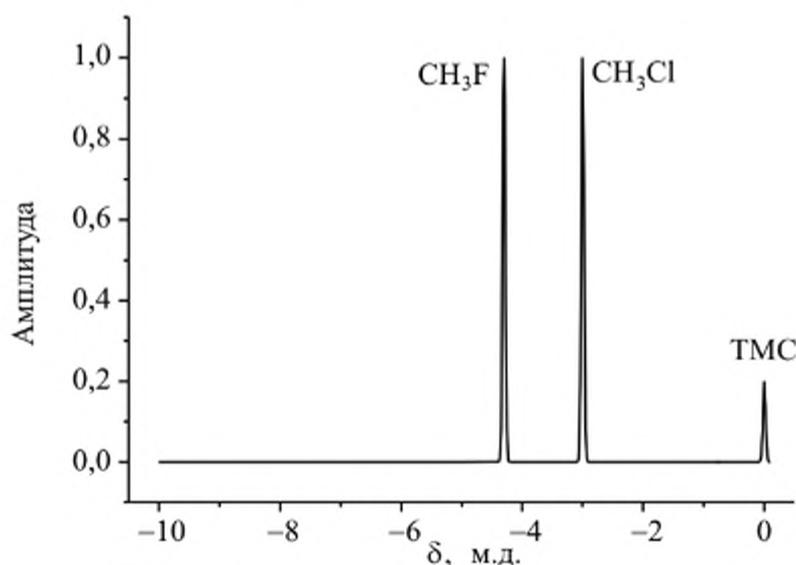


Рис. 7.21. Спектры ПМР молекул CH_3I и CH_3Cl

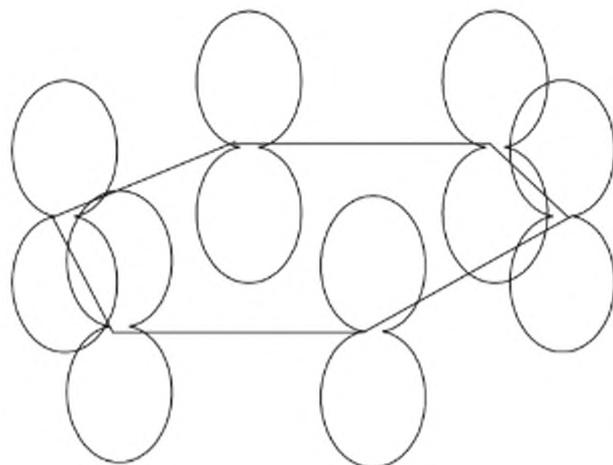


Рис. 7.22. π -Система молекулы бензола

обладает системой π -связей, которые образуют сплошное кольцо (рис. 7.22). В магнитном поле электроны начинают двигаться так, чтобы в центре кольца поле магнита уменьшилось. Следовательно, вне кольца в районе атомов Н в плоскости молекулы бензола магнитное поле возрастет. Поэтому протоны будут испытывать уже два дополнительных магнитных поля: одно за счет экранирования, второе — за счет кольцевых токов. Без кольцевых токов сигнал протонов бензольного кольца находился бы ближе к ТМС, а благодаря кольцевым токам он будет находиться в более слабом поле. Сравним сигналы ПМР циклогексана и бензола (рис. 7.23). Сигнал ПМР циклогексана находится в более сильном поле, а сигнал протонов в бензоле — в более слабом. Полезно запомнить расположение сигналов ПМР некоторых функциональных групп в единицах δ , м.д.: метан — 0,14; этан — 0,9; циклогексан — 1,4; CH_3Cl — 3; CH_3F — 4,3; эти-

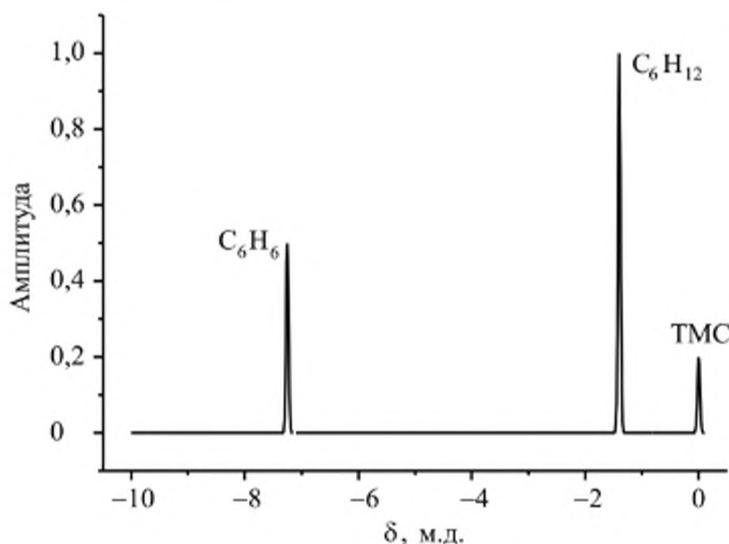


Рис. 7.23. Спектры ПМР циклогексана и бензола

лен — 5,3; бензол — 7,25. Влияние электроотрицательных заместителей падает по мере удаления от заместителя.

Наряду с химическим сдвигом существует еще одно явление, которое называют *J-J-взаимодействием*. *J-J-взаимодействие* проявляется только в случае неэквивалентных ядер в виде дополнительного расщепления линий в спектрах ЯМР. Оно полностью аналогично проявлению сверхтонкой структуры спектров в ЭПР, так как магнитный момент электрона по своей величине резко отличается от магнитных моментов ядер, и об эквивалентности говорить не приходится. При рассмотрении спектров ЭПР мы учитывали, что электрон находится не только в поле магнита, но и в поле других ядер, и это приводило к возникновению СТС. В случае ПМР аналогичным образом необходимо учитывать магнитное поле, создаваемое магнитными полями от одних протонов на других, неэквивалентных протонах. Это взаимодействие приводит к расщеплению линий, характер которого полностью аналогичен расщеплению в спектрах ЭПР. Например, в случае хлористого этила уровни энергии протонов группы $-\text{CH}_3$ расщепляются на протонах группы $>\text{CH}_2$ (рис. 7.24). Сигнал метильной группы выглядит как три линии с соотношением интенсивностей 1:2:1, а сигнал от протонов группы $>\text{CH}_2$ расщепляется на протонах метильной группы и выглядит как четыре линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Если бы эквивалентных протонов было четыре, то произошло бы расщепление на пять линий с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1. Подобные распределения интенсивностей в спектрах ЭПР и ЯМР называют биномиальными.

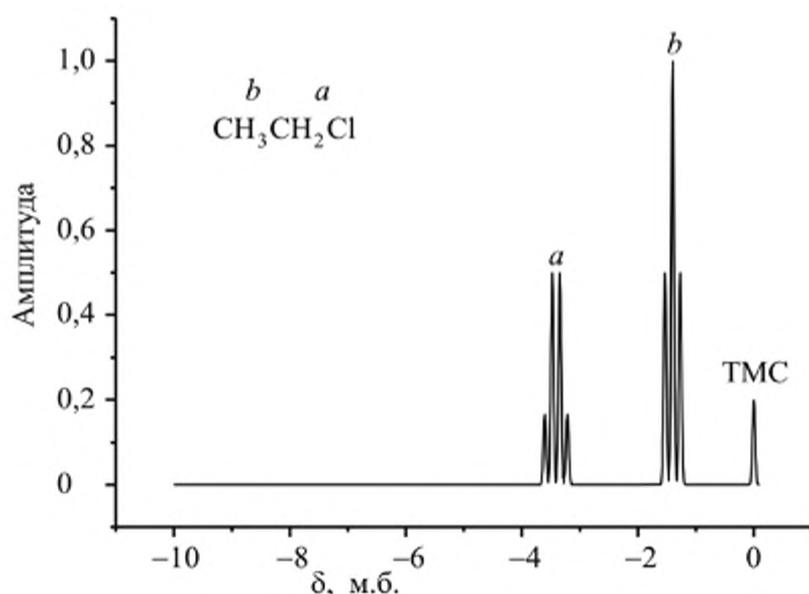


Рис. 7.24. Спектр ПМР хлористого этила

Наблюдение J - J -взаимодействия в спектрах ЯМР служит очень важным инструментом в установлении структуры различных химических соединений.

7.8. МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Для определения расстояний между атомами в молекулах и углов между связями широко используется метод рентгеновской дифракции. С этой целью выращивают монокристаллы, которые затем помещают в поток рентгеновских лучей с длиной волны вблизи одного ангстрема. В результате этот пучок волн рассеивается, и по картине рассеяния излучения можно судить о структуре молекул.

Аналогичным образом, но по изучению рассеяния электронов можно анализировать структуры молекул в газовой фазе.

7.9. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрию часто используют для определения молекулярных масс и установления структур отдельных фрагментов, входящих в состав больших молекул. Метод основан на возможности повернуть пучок летящих ионов исследуемых молекул в магнитном поле. Так как радиус поворота иона зависит от отношения его заряда к массе, то ионы одного заряда, но различной массы оказываются в различных точках детектора, что и позволяет идентифицировать исследуемые вещества.

Литература

1. *Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г., Кузнецов М.А., Бернштейн И.Я.* Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений. — Л.: Изд-во ленинградского университета, 1984.
2. *McQuarrie D.A.* Proton magnetic resonance spectroscopy // *J. Chem. Ed.*, 1988. Vol. 65. No 5. P. 426–433.

ГЛАВА 8

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещества, которые нас окружают и с которыми мы имеем дело в химических лабораториях, обычно находятся в газообразном, жидком или твердом состоянии. Переходы между различными состояниями вещества происходят в результате конкуренции между межмолекулярными взаимодействиями и тепловым движением молекул. В данном разделе будут рассмотрены межмолекулярные взаимодействия и некоторые основные свойства газообразных, жидких и твердых веществ.

8.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА, БОЛЬЦМАНА, ГИББСА

В предыдущих разделах мы рассмотрели структуру молекул и методы ее исследования. Мы установили, что у молекул могут быть различные уровни энергии. Таким образом, в ансамбле молекул имеется распределение по уровням энергии. Точно так же обстоит дело и с распределением молекул по скоростям в газовой фазе [1]. Рассмотрим это распределение более подробно.

В газе молекулы двигаются с очень высокой скоростью. Среднюю скорость легко оценить из средней кинетической энергии молекул:

$$mv^2/2 = (3/2)kT \approx 6,2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.} \quad (8.1)$$

Оценка энергии здесь приведена для $T = 300 \text{ К}$. Отсюда для средней скорости движения молекул находим

$$v \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kTN_A}{M}}, \quad (8.2)$$

где v — скорость, k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы, M — молекулярная масса вещества. Для молекул метана рассчитываемая по (8.2) средняя скорость при $T = 300 \text{ К}$ равна 700 м/с . Заметим, что формула (8.2) дает оценку средней скорости с точностью до численного коэффициента, близкого к единице. Для точного расчета средних скоростей существуют иные формулы, которые мы здесь не приводим.

В газе молекулы непрерывно сталкиваются между собой — каждая молекула сталкивается около миллиарда раз в секунду при обычных давлениях и температурах. Эти столкновения приводят к непрерывному изменению скорости молекулы. Но при этом в соударениях молекула может как увеличивать, так и терять свою кинетическую энергию. Так как молекулы в среднем имеют энергию, близкую к kT ,

то и передавать они будут энергию порциями вблизи kT . Выше мы показали, что полную энергию можно разложить на три составляющих в соответствии с тремя направлениями движения молекул в пространстве. Поэтому рассмотрим сначала ситуацию, когда выбранные нами молекулы повышают свою скорость вдоль оси x от v_x до $v_x + \Delta v_x$.

Понятно, что, выбранные молекулы в каждом соударении имеют два примерно равных шанса: один шанс, что они повысят свою скорость, а другой — что они понизят ее.

Ситуация напоминает ситуацию с распадом нейтрона (см. гл. 1), только вместо шкалы времени в нашем случае имеется шкала энергии и вместо параметра $\tau_{1/2}$ нужно взять kT . Следовательно, количество молекул, добравшихся до указанного интервала по скоростям, будет пропорционально $\exp(-mv_x^2/2kT)\Delta v_x$. Точно такое же рассмотрение можно провести для движения вдоль осей y и z . Так как движение по всем трем осям происходит совершенно независимо друг от друга, то вероятность того, что скорости частиц вдоль этих осей находятся в интервале от v_x до $v_x + \Delta v_x$, от v_y до $v_y + \Delta v_y$ и от v_z до $v_z + \Delta v_z$, равна произведению вероятностей иметь указанные скорости вдоль каждой из осей. Следовательно, доля молекул $W(v_x, v_y, v_z)$, имеющих скорости в указанном интервале, пропорциональна

$$W(v_x, v_y, v_z) \sim \exp(-mv_x^2/2kT)\Delta v_x \times \\ \times \exp(-mv_y^2/2kT)\Delta v_y \cdot \exp(-mv_z^2/2kT)\Delta v_z. \quad (8.3)$$

Выражению (8.3) можно сопоставить геометрическую интерпретацию как доле молекул, попадающих в маленький объем, задаваемый параллелепипедом со сторонами Δv_x , Δv_y и Δv_z (рис. 8.1) в пространстве координат скоростей $\{v_x, v_y, v_z\}$. Этот же результат дает и точная теория, которая рассматривает ансамбль из всех молекул, а не только из выбранных. Распределение молекул по скоростям, задаваемое выражением (8.3), называют **распределением Максвелла**.

Распределение (8.3) детально описывает распределения скоростей молекул вдоль каждой из осей системы координат $\{v_x, v_y, v_z\}$. Тем не менее в некоторых случаях представляет интерес знать распределение по скоростям в целом, независимо от направления движения. Поэтому найдем, какая доля молекул $W(v)$ имеет скорости в интервале от v до $v + \Delta v$, независимо от направления движения. Так как нас интересует только полная скорость, то нужно найти долю молекул, которая попадает в сферический слой между сферами, образованными радиусами v и $v + \Delta v$, (рис. 8.2). Эта задача полностью аналогична задаче о расчете объема тонкого сферического слоя в обычном координатном пространстве (см. гл. 3).

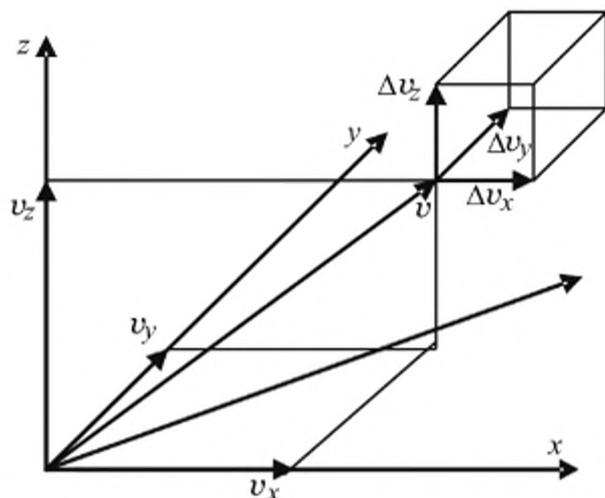


Рис. 8.1. Разложение скорости молекулы на составляющие

Используя формулу (3.11), находим

$$\Delta V = 4\pi v^2 \Delta v. \quad (8.4)$$

Итак, чтобы заменить распределение (8.3) менее детальным по полным скоростям (без детализации направления), достаточно заменить в нем элементарный объем $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$ на объем сферического слоя, определяемого формулой (8.4), а от компонент скорости по разным координатам перейти к полной скорости молекулы v , которая в соответствии с рис. 8.2 равна

$$v = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (8.5)$$

В итоге получим, что вероятность $W(v)$ иметь молекуле скорость в интервале от v до $v + \Delta v$ пропорциональна величине

$$W(v) \sim 4\pi v^2 \cdot \exp(-mv^2/2kT) \Delta v. \quad (8.6)$$

Согласно точной теории доля молекул $W(v)$, движущихся со скоростью в интервале от v до $v + \Delta v$, пропорциональна

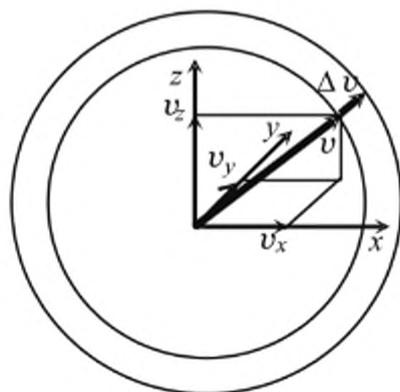


Рис. 8.2. К расчету объема сферического слоя в пространстве скоростей

$$W(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot \exp(-mv^2 / 2kT) \Delta v. \quad (8.7)$$

Последнее выражение также называется **распределением Максвелла**. Для молекул метана это распределение изображено на рис. 8.3. Нужно отметить, что из вида распределения Максвелла следует, что доля молекул с малой энергией мала и что доля молекул с большой энергией также мала.

Если рассмотреть колебание двухатомной молекулы (или любое колебание многоатомной молекулы), то используя такие же рассуждения, найдем, что число молекул, находящихся на n -м колебательном уровне, пропорционально $\exp(-nh\nu/kT)$. Отсюда можно заключить, что доля молекул с энергией $E_i - W(E_i)$ — пропорциональна

$$W(E_i) \sim \exp(-E_i/kT). \quad (8.8)$$

Последнее выражение носит имя **распределение Больцмана**. Формула (8.8) верна для всех случаев, когда состояние с энергией E_i единственно (не вырождено). Если состояние с энергией E_i можно реализовать несколькими способами g_i , то доля молекул в этом состоянии будет пропорциональна $g_i \exp(-E_i/kT)$. Например, проекция спина электрона в радикале может иметь значение $+1/2$ или $-1/2$. В отсутствие магнитного поля в обоих случаях энергия одна и та же. Следовательно, здесь $g_i = 2$.

Таким образом, величина $g_i \exp(-E_i/kT)$ говорит нам о числе реализаций состояния с энергией E_i . Полное число реализаций будет суммой числа реализаций по всем состояниям

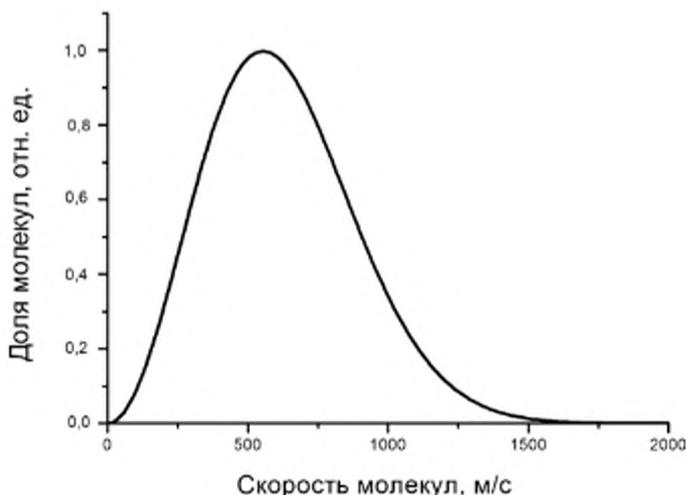


Рис. 8.3. Распределение Максвелла для молекул метана при 298,15 К, задаваемое формулой (8.6)

$$q = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT). \quad (8.9)$$

Величину q называют **статистической суммой**. Эта сумма представляет собой полное число реализаций всех состояний молекулы. Если известно полное число реализаций и число реализаций некоторого состояния, то можно найти вероятность обнаружения системы в рассматриваемом i -м состоянии. Она равна

$$W_i = g_i \exp(-E_i/kT)/q. \quad (8.10)$$

Последнее распределение называют **распределением Гиббса**. В этом распределении g_i , E_i и q могут относиться не только к одной молекуле, но и ко всему ансамблю частиц.

8.2. НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

До настоящего времени мы рассматривали химические взаимодействия, которые возникают при объединении атомов в молекулы. Однако в ансамбле молекул определенные взаимодействия, не приводящие к возникновению новых молекул, всегда существуют и между отдельными молекулами. Такие взаимодействия носят характер физического взаимодействия между молекулами.

Самым простым видом взаимодействия является взаимодействие двух молекул, обладающих постоянными электронными дипольными моментами. Молекулы в растворе стараются ориентироваться друг относительно друга таким образом, чтобы положительно заряженный конец одной молекулы был ориентирован в направлении отрицательно заряженного конца другой молекулы, и наоборот. Процессу ориентации мешает тепловое движение молекул, которое непрерывно дезориентирует наиболее выгодное состояние.

Рассчитаем энергию взаимодействия двух диполей с величиной p в энергетически наиболее выгодной ориентации (рис. 8.4).

Пусть расстояние между зарядами $+q$ и $-q$ в диполе равно l , а расстояние между диполями — r , и пусть, как это имеет место в разбав-

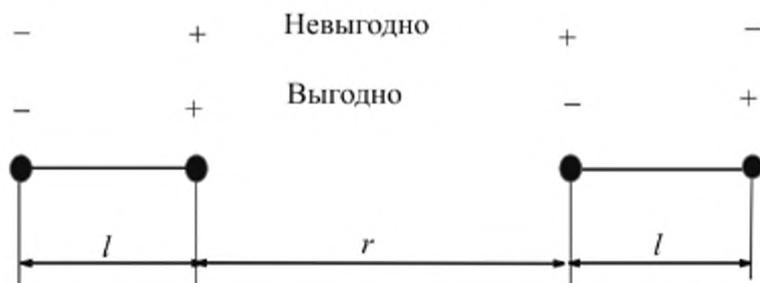


Рис. 8.4. Схема взаимодействия двух электрических диполей при их энергетически самой выгодной и самой невыгодной ориентациях

ленном растворе, $r \gg l$. Энергия электростатического взаимодействия обоих диполей для наиболее выгодной ситуации равна

$$U_{\text{выг}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} [-1/r + 2/(r+l) - 1/(r+2l)]. \quad (8.11)$$

Вычисление суммы в правой части (8.11) можно провести приближенно, используя свойства убывающей геометрической прогрессии и учитывая, что $r \gg l$. При этом, например, величину $1/(r+l)$ можно записать в виде

$$\frac{1}{r+l} = \frac{1}{r(1+l/r)} = \frac{1}{r} [1 - l/r + (l/r)^2 - (l/r)^3 + \dots].$$

Применяя последнюю формулу к $1/(r+l)$, используя аналогичное выражение для $1/(r+2l)$ и ограничиваясь в расчете квадратичными по l членами, находим

$$\begin{aligned} U_{\text{выг}} &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} [-1 + 2(1 - l/r + l^2/r^2 - \dots) - (1 - 2l/r + 4l^2/r^2 - \dots)] = \\ &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} (-2l^2/r^2) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} 2d^2/r^3, \end{aligned}$$

где введено обозначение для величины дипольного момента $d = ql$.

Из (8.12) следует, что при фиксированной ориентации энергия взаимодействия двух диполей обратно пропорциональна третьей степени расстояния между ними.

Для энергии в невыгодной ориентации (рис. 8.4) получим то же выражение, но с противоположным знаком. Вследствие теплового движения в растворе реализуются все возможные ориентации диполей, в том числе и промежуточные с точки зрения энергии взаимодействия. Но мы знаем, что вероятность реализаций различных ситуаций описывается распределением Больцмана. Это означает, что невыгодные ситуации встречаются реже. Чтобы найти полную энергию взаимодействия всех частиц в системе, нужно умножить величину энергии взаимодействия двух диполей в определенной ориентации на вероятность этой ориентации и просуммировать полученную величину по всем возможным ориентациям. Для простоты анализа и получения качественного результата удобно эту процедуру проделать с двумя ситуациями — самой выгодной и самой невыгодной. Вероятность двум диполям находиться в самой выгодной ориентации в соответствии с распределением Больцмана равна

$$W(U_{\text{выг}}) = \exp(-U_{\text{выг}}/kT) = \exp\left(\frac{2p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 kT}\right).$$

Аналогично вероятность двум диполям находиться в самой невыгодной ориентации равна

$$W(U_{\text{невыг}}) = \exp(-U_{\text{невыг}} / kT) = \exp\left(-\frac{2p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 kT}\right).$$

В результате для энергии \bar{U} , усредненной по этим двум крайним состояниям из всех возможных, получим

$$\begin{aligned} \bar{U} &= U_{\text{выг}} \exp(-U_{\text{выг}} / kT) + U_{\text{невыг}} \exp(-U_{\text{невыг}} / kT) = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-(2p^2 / r^3) \exp\left(-\frac{2p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 kT}\right) + (2p^2 / r^3) \exp\left(-\frac{2p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3 kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Формулу (8.13) можно упростить, если предположить, что энергия взаимодействия двух диполей меньше kT . Если система достаточно разбавлена, то расстояние между частицами r велико и энергия взаимодействия двух диполей будет в большинстве случаев меньше kT . Оценим для характерной ситуации расстояние r , при котором выполняется условие

$$\frac{2p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} < kT. \quad (8.14)$$

Для дипольного момента выберем $6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (величина дипольного момента молекулы воды). Поэтому, используя (8.14) при $T = 300$ К, находим $r > 0,55$ нм. Если концентрация вещества (C , моль/л) известна, то среднее расстояние (\bar{r}) между молекулами можно оценить из следующих соображений. В одном см^3 находится $6,02 \cdot 10^{20} \cdot C$ молекул. Следовательно, на одном ребре кубика объемом 1 см^3 находится $\sqrt[3]{6,02 \cdot 10^{20} \cdot C}$ молекул. Среднее расстояние будет составлять

$$\bar{r} = 1 / \sqrt[3]{6,02 \cdot 10^{20} \cdot C}, \text{ см} \approx 1 / \sqrt[3]{C}, \text{ нм}. \quad (8.15)$$

Подставляя в (8.15) найденное выше значение для $r = 0,55$ нм, находим, что раствор может считаться разбавленным, а концентрация малой, если $C < 1$ моль/л. Таким образом, если концентрация меньше 1 моль/л, то условие (8.14) выполнено. В этом случае можно для приближенного расчета разложить в ряд экспоненты в выражении (8.13) и, ограничиваясь двумя слагаемыми в каждом разложении, получить

$$\bar{U} = -\frac{p^4}{2(\pi\epsilon_0)^2 r^6 kT}. \quad (8.16)$$

Учет взаимодействия дипольных молекул в промежуточных ориентациях не вносит принципиальных изменений в выражение и не меняет характер найденной нами зависимости от расстояния и температуры. Поэтому можно сделать следующий вывод:

энергия взаимодействия молекул, обладающих дипольными моментами, в разбавленном растворе обратно пропорциональна шестой степени среднего расстояния между диполями и обратно пропорциональна температуре.

Диполь-дипольное взаимодействие двух постоянных электрических диполей называют **ориентационным**.

Перейдем к рассмотрению взаимодействия молекул, обладающих дипольными моментами, с молекулами, дипольными моментами не обладающими.

Если молекулы с постоянными электрическими диполями находятся в окружении молекул, не имеющих постоянных дипольных моментов, то электрическое поле диполя *наводит* в этих молекулах дипольный момент (наведенный дипольный момент). Наведенный момент возникает потому, что электроны нейтральной молекулы, отталкиваясь от отрицательного конца дипольной молекулы, смещаются в противоположную сторону (рис. 8.5).

Величина наведенного дипольного момента p в электрическом поле E определяется **поляризуемостью молекулы** α :

$$p = 4\pi\epsilon_0\alpha E. \quad (8.17)$$

Описанная картина появления наведенного дипольного момента молекул соответствует учету только *электронной поляризуемости*. В действительности наряду со смещением электронов вклад в наведенный дипольный момент вносит и смещение атомов — *атомная поляризуемость*. Однако атомная поляризуемость примерно на порядок меньше электронной, и поэтому мы ее не будем учитывать.

Величина электронной поляризуемости $\alpha \sim a^3$, где a — размер молекулы. Появление последней пропорциональности можно объяснить следующими причинами. Сначала убедимся, что поляризуемость имеет размерность (длина)³. Действительно, в левой части

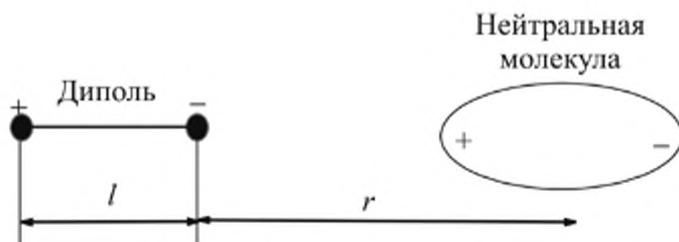


Рис. 8.5. Схема взаимодействия электрический диполь — нейтральная молекула

уравнения (8.17) величина p имеет размерность (заряд) · (длина). В правой части электрическое поле вместе с коэффициентом $4\pi\epsilon_0$ имеет размерность (заряд)/(длина)². Поэтому поляризуемость обязана иметь размерность (длина)³.

Теперь покажем, что поляризуемость должна быть пропорциональной объему молекулы. С этой целью удобно принять, что молекула имеет форму куба с ребром, равным a . Тогда наведенный в электрическом поле дипольный момент будет равен произведению зарядов на торцах молекулы, умноженному на расстояние между торцами. Количество зарядов на торцах будет пропорционально площади торца и, следовательно, a^2 , а расстояние между торцами равно a . Итак, величина наведенного дипольного момента действительно должна быть пропорциональна a^3 .

Возникает вопрос о причине смещения электронов в молекуле и, соответственно, о причинах возникновения наведенного дипольного момента. Дело в том, что электрическое поле оказывает некоторое влияние на атом или молекулу. Под действием этого возмущающего влияния происходит принудительная гибридизация АО в атомах. Доля этой гибридизации зависит от напряженности электрического поля. Эта принудительная гибридизация приводит к возникновению асимметрии в распределении электронной плотности и, как следствие, к возникновению наведенного дипольного момента.

В качестве примера предположим, что исследуемая молекула имеет электрон на s -орбитали некоторого атома. Под действием электрического поля к s -орбитали примешивается p -орбиталь. Распределение электронной плотности в пространстве теряет сферическую симметрию (см. рис. 5.9). Электронное облако вытягивается вдоль поля. В этом случае электрический заряд оказывается смещенным в сторону. Это приводит к возникновению дипольного момента, пропорционального напряженности электрического поля, так как центр отрицательного заряда уже не располагается в точке нахождения ядра.

Наибольшей электронной поляризуемостью обладают валентные электроны, а электроны внутренних оболочек атомов не способны смещаться на заметную величину. Валентные электроны, образующие химические связи в молекулах, могут очень легко смещаться вдоль химических связей. Среди химических связей наибольшей поляризуемостью обладают π -связи. Напротив, σ -связи, описываемые, как правило, более низколежащими МО, менее подвержены влиянию электрического поля и обладают меньшей поляризуемостью.

Рассмотренное взаимодействие молекул с электрическим полем называют **индукционным**, и оно точно так же, как и ориентационное взаимодействие, зависит от расстояния как r^{-6} . Каковы причины такой зависимости? Наведенный диполь всегда имеет наиболее вы-

годную ориентацию по отношению к постоянному, вызвавшему его появление. В этом случае напряженность электрического поля, создаваемая постоянным диполем в месте расположения нейтральной молекулы, равна (см. рис. 8.5)

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0 (r+l)^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} [1 - (1+l/r)^{-2}] \approx \\ \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} [1 - 1 + 2l/r - \dots] \approx \frac{q}{2\pi\epsilon_0 r^3}.$$

Это означает, что напряженность электрического поля постоянного диполя пропорциональна $1/r^3$. Следовательно, наведенный дипольный момент также будет пропорционален a^3/r^3 . Энергия электрического диполя в электрическом поле определяется таким же выражением, как и энергия магнитного диполя в магнитном поле: $E_{\text{вз}} = d \cdot E$. Поэтому взаимодействие наведенного диполя с постоянным будет обратно пропорционально шестой степени расстояния.

Следующий тип физического взаимодействия молекул — **дисперсионный**. Это взаимодействие возникает благодаря межмолекулярным электронным взаимодействиям даже нейтральных молекул. Дело в том, что электроны одной молекулы взаимодействуют по закону Кулона с электронами второй молекулы и поэтому стараются двигаться так, чтобы взаимодействие между ними было меньше. Следовательно, электроны разных молекул стараются держаться как можно дальше друг от друга. Поэтому в обеих молекулах возникают виртуальные диполи в наиболее выгодной ориентации по отношению друг к другу. Это взаимодействие также зависит от расстояния как r^{-6} .

Интересно отметить, что все три типа рассмотренных нековалентных взаимодействий подчиняются одной и той же закономерности в зависимости от расстояния между молекулами. Поэтому нередко их объединяют под единым названием — **взаимодействия Ван-дер-Ваальса**.

Если молекула не имеет постоянного дипольного момента, то для нее существует только дисперсионное взаимодействие. Если молекула имеет постоянный дипольный момент, то в зависимости от природы молекулы может преобладать тот или иной тип нековалентного взаимодействия. По порядку величины энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса сравнима с энергией теплового движения молекул.

8.3. СОСТОЯНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Идеальный газ — это газ, состояние которого описывается уравнением Клапейрона–Менделеева

$$pV = nRT, \quad (8.18)$$

где p — давление газа, V — объем, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, n — число молей газа. Теплоемкость идеального газа может зависеть от температуры, например, за счет размораживания колебательных степеней свободы. Предполагается, что молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, а все взаимодействия между молекулами сводятся к идеальным упругим столкновениям очень малых шаров.

Отметим, что зависимость (8.18) вначале была установлена опытным путем. Мы же попытаемся получить данное уравнение теоретически, исходя из некоторых приближенных представлений о движении молекул в газовой фазе. Основная задача такого расчета — найти давление, оказываемое молекулами газа на стенку.

В газе движение молекул по трем осям носит независимый характер. Поэтому будем считать, что $1/3$ молекул движется вдоль оси x , $1/3$ — вдоль оси y и $1/3$ — вдоль оси z [1]. Эти движения происходят вдоль каждой из осей в обоих возможных направлениях и, следовательно, в заданном направлении вдоль одной из трех осей движется только $1/6$ часть всех молекул. Направим ось z на стенку. Тогда по направлению к стенке летит $1/6$ часть всех молекул. Будем считать, что молекулы двигаются вдоль осей со средними тепловыми скоростями (8.2):

$$v \approx \sqrt{3kT/m}.$$

Вычислим величину давления газа на стенку. Как известно, сила (F), действующая на частицу, в нашем случае — молекулу, равна произведению массы на ускорение (a):

$$F = ma.$$

Ускорение представим как изменение скорости за время Δt . Тогда

$$F = m\Delta v/\Delta t.$$

Произведение $m\Delta v$ представляет собой изменение импульса молекулы ΔQ

$$m\Delta v = \Delta Q.$$

Поэтому сила представляет собой изменение импульса за время Δt

$$F = \Delta Q/\Delta t. \quad (8.19)$$

Давление газа на стенку есть сила, отнесенная к единице площади стенки. В результате столкновения со стенкой молекула упруго отражается от стенки, и направление ее скорости меняется на противоположное. Это означает изменение импульса частицы: до столкновения импульс был равен mv , а после столкновения он равен $-mv$. Следовательно, изменение импульса каждой частицы равно $2mv$.

Давление на стенку создается благодаря изменению импульса не одной, а всех частиц, которые в течение времени Δt столкнулись с единичной площадью на стенке. Количество молекул, ударивших о стенку за Δt , равно $1/6$ от количества всех молекул в прямоугольном параллелепипеде с площадью, равной единице, и с длиной, равной значению скорости v , так как только $1/6$ доля всех молекул движется в направлении к стенке. Таким образом, количество сталкивающихся со стенкой молекул равно $1/6 C v \Delta t$, где C — концентрация молекул в газе. Итак, полное давление газа на стенку равно произведению числа частиц, ударяющихся о стенку за Δt , на изменение импульса одной частицы. Отсюда

$$p = \frac{1}{6} C v \Delta t \cdot 2mv / \Delta t = \frac{2}{3} C m v^2 / 2. \quad (8.20)$$

Из (8.20) следует, что давление газа пропорционально кинетической энергии молекул.

Подставляя в последнюю формулу выражение для v^2 из (8.2), получаем

$$p = C k T,$$

где концентрация C определяется как число молекул в единице объема, если представить ее в моль/л, то получаем уравнение состояния идеального газа в привычной форме:

$$p = CRT. \quad (8.21)$$

Последнее выражение эквивалентно (8.18), так как $C = n/V$.

Из выражения (8.21) следует, что давление газа, оказываемое на стенки сосуда, зависит только от его концентрации и не зависит от массы молекул. Это обусловлено тем, что давление газа обязано ударам молекул о стенки сосуда. Молекулы с малой массой ударяют чаще, так как их средняя скорость выше, но ввиду меньшей массы воздействие на стенку от каждого такого удара меньше, чем у молекул с большой массой. В итоге различия в зависимости от природы и массы молекул отсутствуют.

8.4. СОСТОЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Неидеальный газ отличается от идеального тем, что молекулы неидеального газа имеют отличные от нуля размеры и взаимодействуют друг с другом на любых расстояниях. Энергия взаимодействия молекул зависит от расстояния между ними. Состояние любого неидеального газа при очень сильном расширении стремится к состоянию идеального газа.

Для вывода уравнения состояния неидеального газа постараемся модифицировать уравнение состояния идеального газа таким образом, чтобы учесть реальные размеры молекул и их взаимодействие. Будем считать, что неидеальный газ достаточно разрежен.

Запишем уравнение состояния идеального газа для одного моля в виде

$$p = RT/V, \quad (8.22)$$

где V относится ко всему объему. Однако какой-то конечный объем b занимают и сами молекулы. Следовательно, этот объем недоступен для движения молекул. Поэтому представляется естественным вычесть собственный объем молекул из полного объема, занимаемого газом

$$p = RT/(V - b). \quad (8.23)$$

При написании (8.23) мы неявно предполагали, что молекулы имеют четко очерченные и непроницаемые для других молекул границы. Это конечно не так, но в качестве первого грубого приближения такое представление о жестких границах можно использовать.

На больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Если молекулы притягиваются друг к другу, то они будут оказывать меньшее давление на стенки. Выше было показано, что энергия притяжения Ван-дер-Ваальса между молекулами пропорциональна $\sim 1/r^6$. Под расстоянием r будем понимать среднее расстояние между молекулами. Теперь нам нужно оценить, как это скажется на уменьшении давления. Если молекула движется к стенке, удаляясь от другой молекулы, то она должна преодолеть энергию притяжения. Поэтому ее энергия уменьшится на величину, пропорциональную $1/r^6$. Если в газе кинетическая энергия молекулы была равна E_0 , то около стенки ее кинетическая энергия будет равна $E_0 - \chi/r^6$, где χ — коэффициент пропорциональности. Согласно (8.20), давление на стенки пропорционально кинетической энергии молекулы, ударяющейся о стенку. Следовательно, уменьшение давления Δp будет также пропорционально $1/r^6$ и равно

$$\Delta p = -2/3 C \chi / r^6. \quad (8.24)$$

Теперь нам нужно выразить среднее расстояние между молекулами через объем, занимаемый газом. Пусть один моль газа занимает объем V . Представим объем в виде куба. Тогда ребро куба равно $\sqrt[3]{V}$. Если принять, что в среднем все молекулы находятся на равных расстояниях друг от друга, то на ребре куба их укладывается $\sqrt[3]{N_A}$. Следовательно, расстояние между молекулами будет равно

$$r = \sqrt[3]{V} / \sqrt[3]{N_A} \sim \sqrt[3]{V}. \quad (8.25)$$

Таким образом, для уменьшения давления за счет притяжения между молекулами находим

$$\Delta p = -a/V^2, \quad (8.26)$$

где a — коэффициент пропорциональности. В результате для уравнения состояния мы получаем выражение, найденное Ван-дер-Ваальсом:

$$p = RT/(V-b) + \Delta p = RT/(V-b) - a/V^2. \quad (8.27)$$

Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса для описания состояния неидеальных газов написаны сотни иных уравнений. Каждое из них имеет свои преимущества в зависимости от конкретной рассматриваемой ситуации. Тем не менее, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса одно из наиболее аргументированных и оправданных физически. В частности, оно описывает плавный переход газа в жидкое состояние при его сжатии или снижении температуры. Стоит заметить, что уравнение состояния Ван-дер-Ваальса является довольно удобным для многих целей.

Если количество молей газа в объеме V равно n , то уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит так

$$p = RT/(V/n - b) - an^2/V^2. \quad (8.28)$$

8.5. ЖИДКОСТИ

С понижением температуры большинство газообразных веществ превращаются в жидкость. Это связано с тем, что при понижении температуры кинетическая энергия молекул уменьшается, и молекула оказывается неспособной преодолеть ван-дер-ваальсовы силы притяжения. Если молекулы не обладают постоянными дипольными моментами, то между молекулами действуют только дисперсионные силы. Они растут пропорционально поляризуемости молекул и, следовательно, объему молекул (рис. 8.6).

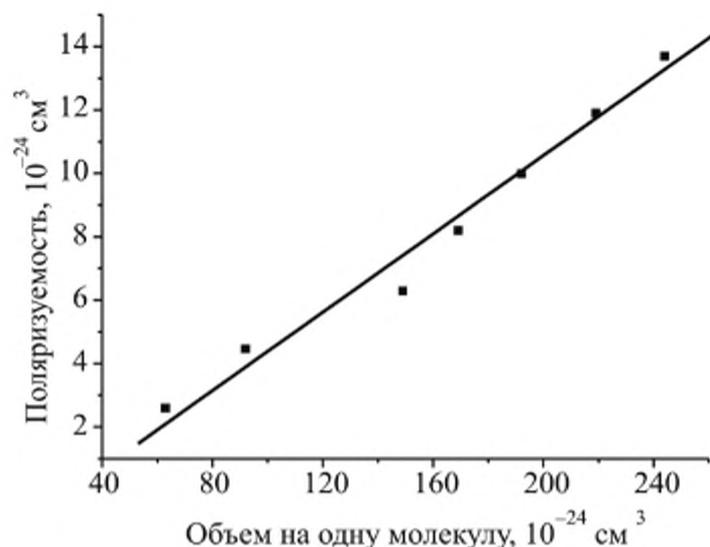


Рис. 8.6. Зависимость полярности от объема для гомологического ряда молекул насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} , не имеющих собственного дипольного момента

Поэтому при постоянной температуре в гомологических рядах веществ с ростом молекулярной массы происходит постепенный переход от газа к жидкому, а затем и к твердому состоянию (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Зависимость полярности, температур плавления и кипения в гомологическом ряду насыщенных углеводородов [2]

Углеводород	Формула	Полярность, 10^{-30} м^3	Температура $^{\circ}\text{C}$	
			плавления	кипения
Метан	CH_4	2,59	-182,4	-161,5
Этан	C_2H_6	4,47	-182,8	-88,6
Пропан	C_3H_8	6,29	-187,6	-42,1
<i>n</i> -Бутан	C_4H_{10}	8,20	-138,2	-0,5
<i>n</i> -Пентан	C_5H_{12}	9,99	-129,7	36
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	11,9	-95,3	68,7
<i>n</i> -Гептан	C_7H_{16}	13,7	-90,6	98,5

Если молекулы имеют постоянный электронный дипольный момент, то энергия их притяжения друг к другу возрастает за счет ориентационных и индукционных сил притяжения. Это приводит к повышению температур плавления и кипения. Например, у неполярного метана температура кипения -162°C , в то время как у полярного хлористого метила CH_3Cl она равна -24°C .

Сильное влияние на параметры плавления и кипения оказывает наличие водородных связей. Например, молекулы этилового спирта

образуют водородные связи, и его температура кипения равна $78,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, а диэтилового эфира, не образующего водородных связей, $34,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.6. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Твердые тела могут быть кристаллическими или аморфными. Различие между ними заключается в том, что в кристаллических телах, атомы или молекулы размещены строго периодически. Поэтому всегда можно сказать, что находится на любом расстоянии от любой точки в кристалле, или говорят, что в кристаллах существует *дальний порядок*. В аморфных телах дальнего порядка нет, можно с уверенностью судить только о расположении молекул ближайшего окружения к избранной молекуле, а далее наступают нарушения в порядке расположения молекул. Утверждают, что в аморфных телах существует только ближний порядок.

Минимальную по размерам геометрическую структуру, включающую в себя несколько молекул (или атомов), которая позволяет построить весь кристалл, называют *элементарной ячейкой*. Молекулярная ячейка обычно не является прямоугольным параллелепипедом.

По характеру связей между молекулами кристаллы делятся на молекулярные, ковалентные, ионные. Молекулярные кристаллы характерны для молекул органических соединений, например нафталина. Ковалентные кристаллы обычно образованы за счет химических связей между атомами. Типичный пример — алмаз, в котором все атомы углерода образуют тетраэдрическую сетку ковалентных σ -связей. Представителями ионных кристаллов являются кристаллы неорганических солей и некоторых соединений, содержащих как органические, так и неорганические фрагменты. Здесь имеет место практически полный перенос заряда от одних атомов (молекул) к другим. Например — поваренная соль.

Кристаллические решетки могут быть слоистого типа, такие решетки образует графит и многие глины. В настоящее время большое практическое значение приобретают клатратные соединения (соединения включения). Типичным примером клатратов являются газовые гидраты. В этих твердых кристаллических соединениях молекулы одного вещества — «гостя» внедрены в ажурную льдоподобную решетку другого вещества — «хозяина», которым для гидратов является вода. Для гидратов легких углеводородов на одну молекулу «гостя» приходится более 40 молекул «хозяина».

В случае твердых металлов атомы находятся в ионизованном состоянии, а освобожденные атомами электроны образуют «электронный газ» и способны к движению сквозь весь кристалл.

8.7. РАСТВОРЫ

Раствором называют однородную по своим физическим и химическим свойствам смесь двух (или более) молекулярно-диспергированных веществ. Они могут быть газообразными, жидкими или твердыми. Раствор состоит из растворенного вещества и растворителя. Под **растворителем** обычно понимают тот компонент раствора, который присутствует в бóльшем количестве.

Для выражения концентраций растворов используют следующие единицы: молярность, моляльность, молярная доля и массовая доля.

Молярность (C_i) задает число молей в единице объема раствора:

$$C_i = n_i/V, \quad (8.29)$$

где n_i — число молей i -го вещества в растворе, V — объем раствора. В системе СИ объем обычно задается в м³, но в научной литературе чаще используется л. В этом параграфе мы также будем выражать объем в литрах.

Моляльность (m_i) отражает число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя:

$$m_i = n_i/M_{\text{раст}}, \quad (8.30)$$

где $M_{\text{раст}}$ — масса растворителя, кг. Величину моляльности используют в промышленности, так как она не зависит от температуры.

Молярная доля задает отношение молей растворенного вещества к общему числу молей всех веществ в смеси:

$$X_i = n_i / \sum_i n_i. \quad (8.31)$$

Эта величина также не зависит от температуры, и ее широко применяют в теоретических физико-химических исследованиях.

Массовая доля (q) дает информацию о массе растворенного вещества по отношению к массе всего раствора и выражается в процентах:

$$q_i = n_i M_i / \sum_i n_i M_i \cdot 100 \% = n_i M_i / (\rho V) \cdot 100 \%, \quad (8.32)$$

где M_i — молярная масса i -го вещества, г/моль, ρ — плотность раствора, г/л, V — объем раствора, л.

Все типы единиц для измерения концентраций связаны друг с другом определенными соотношениями.

Например, пусть известна концентрация растворенного вещества двухкомпонентного раствора в единицах молярности C_1 . Выразим через C_1 концентрации в других единицах измерения. Будем считать, что имеем дело с 1 л раствора, и этот объем обозначим через V_0 . Тогда число молей растворенного вещества n_1 равно $C_1 V_0$. Обозначим через

M_1 и M_2 молярные массы растворенного вещества и растворителя соответственно, выраженные в кг/моль. Пусть раствор имеет плотность, равную ρ [кг/л]. Тогда масса 1 л раствора в кг равна ρV_0 . Масса растворителя ($M_{\text{раст}}$) в 1 л раствора, выраженная в кг, определится из уравнения

$$M_{\text{раст}} = \rho V_0 - C_1 M_1 V_0. \quad (8.33)$$

В итоге получаем

$$m_1 = \frac{C_1}{\rho - C_1 M_1} \text{ (моль/кг)}, \quad X_1 = \frac{C_1}{C_1 + (\rho - C_1 M_1) / M_2},$$

$$q = \frac{C_1 M_1}{\rho} \cdot 100\%. \quad (8.34)$$

При образовании растворов вещества могут сохранять свою индивидуальность. Так происходит, например, при растворении бензола в циклогексане. Однако растворенные вещества могут претерпевать и значительные химические изменения. Например, соли при растворении в воде диссоциируют с образованием сольватированных ионов или комплексов.

Растворы, как газообразные, так и жидкие или твердые, могут быть насыщенными. Насыщенным по некоторому компоненту называют такой раствор, в который дальнейшее прибавление этого компонента не приводит к изменению свойств и концентраций раствора, а добавляемый компонент находится в нерастворенной форме. Более детальное рассмотрение растворов будет проведено в гл. 14.

8.8. ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Плотность жидкостей примерно в 1000 раз больше плотности газов при давлении около 1 бар. Это приводит к тому, что молекулы в жидкости примерно в 1000 раз чаще сталкиваются друг с другом. Частые столкновения приводят к тому, что скорость их перемещения на большие расстояния в жидкости резко снижена по сравнению с газовой фазой.

Можно думать, что перемещения молекул происходят равновероятно по всем направлениям. Перемещение в направлении вверх–вниз благодаря силе тяжести, конечно, отлично от двух других направлений, но это существенно только для растворов, молекулы которых резко отличаются по массе. Поэтому для наших целей данным эффектом можно временно пренебречь. Явление перемещения молекул на макроскопические расстояния в условиях взаимодействия с другими молекулами называется **диффузией**. Диффузия имеет

место в газовой, жидкой и твердой средах. Описание процессов диффузии в различных средах подчиняется, несмотря на некоторые особенности, одним и тем же закономерностям, к изложению которых мы и переходим.

Растворенные молекулы движутся в первом приближении одинаково и независимо от того, равнозначна или нет концентрация раствора в различных его частях. (Такие растворы называют соответственно *равновесными* или *неравновесными*.) Однако в неравновесном растворе движение растворенных молекул приведет, в конце концов, к выравниванию концентрации растворенного вещества по всему объему. Рассмотрим очень простую ситуацию, когда концентрация растворенного вещества испытывает скачок на очень малом расстоянии. Например, в цилиндре (рис. 8.7), заполненном раствором, концентрация справа от некоторой мысленно выделенной границы существенно выше, чем слева.

Молекулы как в левой, так и в правой части движутся независимо друг от друга и поэтому они свободно будут пересекать мысленную границу. Но так как справа молекул больше, то они чаще будут переходить в левую часть раствора, чем молекулы, находящиеся в левой части — в правую. Поэтому со временем концентрация растворенных молекул в правой части уменьшится, а в левой, наоборот, возрастет. Можно думать, что число молекул растворенного вещества, пересекающих мысленную границу справа налево $J_{\text{пр} \rightarrow \text{л}}$ за единицу времени (1 с), будет пропорционально концентрации в правой части,

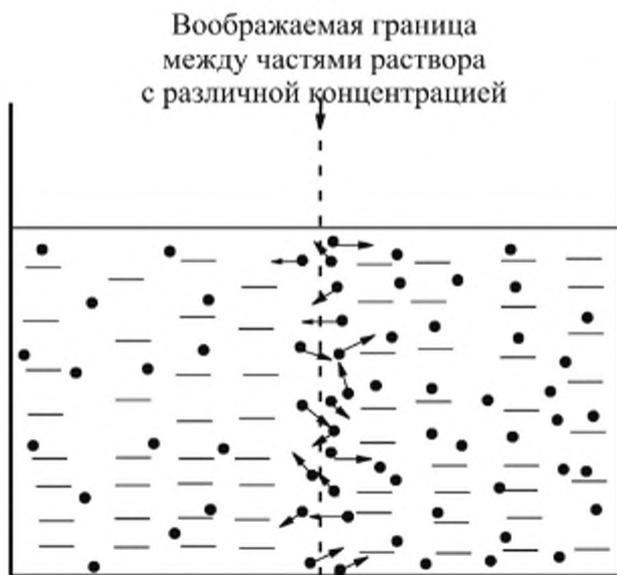


Рис. 8.7. Процесс перемешивания раствора за счет диффузии

Точки — молекулы растворенного вещества. В правой части раствора концентрация выше в два раза. Видно, что вблизи воображаемой границы молекулы справа переходят в левую часть раствора в два раза чаще, чем при переходе слева направо

$C_{\text{пр}}$, а аналогичное число растворенных молекул, пересекающих мысленную границу слева направо $J_{\text{л} \rightarrow \text{пр}}$, пропорционально концентрации в левой части, $C_{\text{л}}$:

$$J_{\text{пр} \rightarrow \text{л}} = -\alpha C_{\text{пр}}, \quad J_{\text{л} \rightarrow \text{пр}} = \alpha C_{\text{л}},$$

где α — коэффициент пропорциональности. Знак «минус» поставлен для учета направления перемещения молекул, которое происходит в отрицательном направлении оси x . Из этих формул следует, что полное число молекул, на которое возрастает их число в левой части (J), равно

$$J = J_{\text{пр} \rightarrow \text{л}} + J_{\text{л} \rightarrow \text{пр}} = -\alpha(C_{\text{пр}} - C_{\text{л}}).$$

Величина J называется потоком растворенного вещества.

В этом рассмотрении мы предположили существование резкой границы между двумя областями с различными концентрациями. Однако такая картина является идеализированной и изменение концентрации происходит обычно на некотором расстоянии. Величина потока будет зависеть от скорости изменения концентрации с расстоянием. Поэтому обычно полагают, что поток определяется производной от концентрации с расстоянием

$$J = -DdC/dx,$$

где коэффициент D называется **коэффициентом диффузии**, а производная dC/dx — **градиентом концентрации**. Величину потока измеряют в единицах моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), коэффициент диффузии — $\text{м}^2/\text{с}$, концентрацию — моль/ м^3 , расстояние — м. В жидкостях коэффициент диффузии для многих веществ близок к значению $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Очень часто используют коэффициент диффузии, выраженный в единицах $\text{см}^2/\text{с}$. В этом случае типичное значение коэффициента диффузии для жидкостей составляет около $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Отметим, что в газе при давлениях вблизи 1 бар коэффициент диффузии примерно на 5 порядков выше и близок к значению $0,4\text{--}1 \text{ см}^2/\text{с}$.

Очень важно уметь оценивать время, за которое в среднем проходит молекула некоторое расстояние. Это можно сделать с помощью соотношения Эйнштейна, которое мы приведем здесь без вывода:

$$\overline{X^2} = 2Dt,$$

где $\overline{X^2}$ — среднеквадратичное расстояние, преодолеваемое частицей, t — время, необходимое для прохождения рассматриваемого пути. Например, время, за которое растворенная в воде молекула проходит 1 см, близко к 10^5 с, что составляет примерно одни сутки. На прохождение диффузионным путем одного метра требуется примерно 30 лет. Конечно, эти оценки верны только в том случае, когда

интересующие нас молекулы участвуют только в диффузионном движении в отсутствие процессов перемешивания.

Представляет интерес качественно обсудить возникновение соотношения Эйнштейна. С этой целью рассмотрим диффузионное движение частицы вдоль одной оси в виде последовательных шагов через строго определенные промежутки времени. Путь частица перед первым шагом находится в начале координат — точка 1 на рис. 8.8. Первый шаг частица может совершить как влево, так и вправо и занять положение с отклонением -1 или $+1$ с одинаковой вероятностью $W = 1/2$. После второго шага частица может занять положения с отклонениями -2 с вероятностью $1/4$, 0 с вероятностью $2/4$ и $+2$ с вероятностью $1/4$ и т.д. Легко видеть, что сумма вероятностей занять частице какое-либо положение на любом шаге всегда равна 1 (рис. 8.8).

Среднее отклонение от начала координат для любого шага равно нулю:

$$\sum_i W_i \cdot (\text{отклонение}_i) = 0,$$

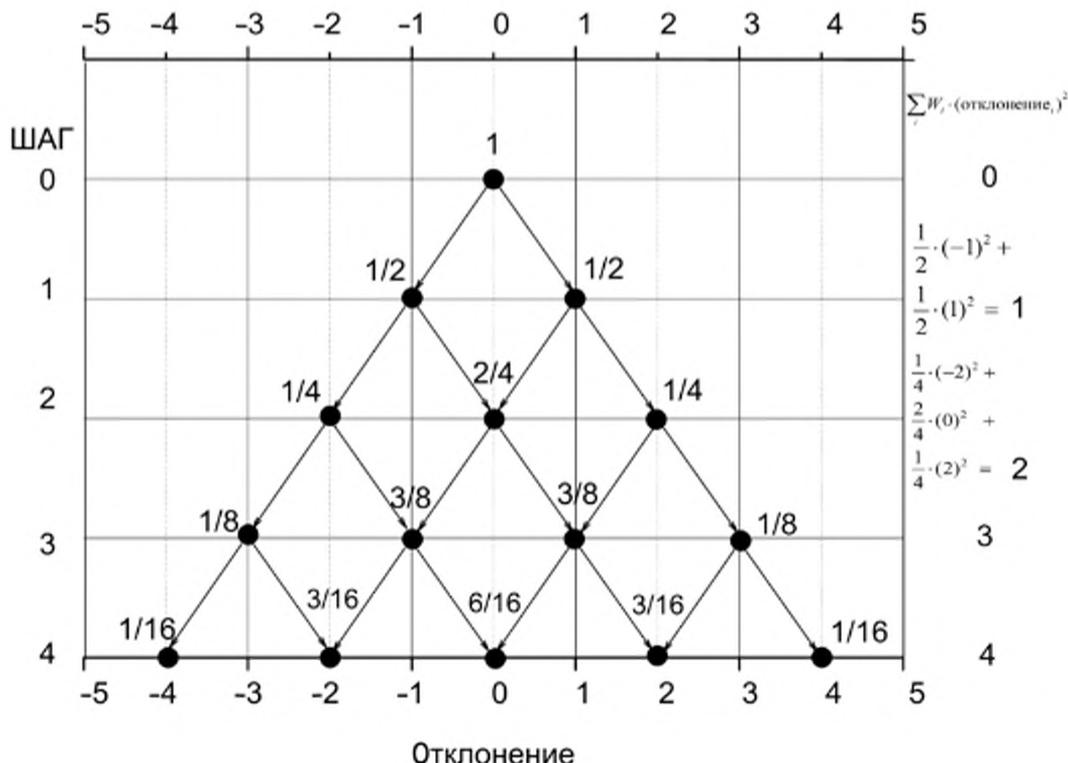


Рис. 8.8. Иллюстрация диффузионного движения.
Дробные числа показывают вероятность занять то или иное положение

что следует из непосредственного расчета (рис. 8.8) и из симметричного поведения системы.

Поэтому для характеристики движения частиц в системе используют среднеквадратичное отклонение, равное

$$\overline{X^2} = \sum_i W_i \cdot (\text{отклонение}_i)^2,$$

которое отлично от нуля. Из рис.8.8 следует, что на первом шаге $\overline{X_1^2} = 1$, на втором $\overline{X_2^2} = 2$ и т.д. Следовательно, величина среднеквадратичного отклонения линейно зависит от номера прыжка и, следовательно, от времени наблюдения, что и следует из соотношения Эйнштейна. Таким образом, среднее отклонение частицы от начала координат растет со временем пропорционально \sqrt{t} , а не t , что вызвано возможностью частице двигаться как вперед, так и назад. Вероятность обнаружения частицы в различных точках пространства в случае одномерной диффузии меняется со временем так, как это качественно показано на рис. 8.9.

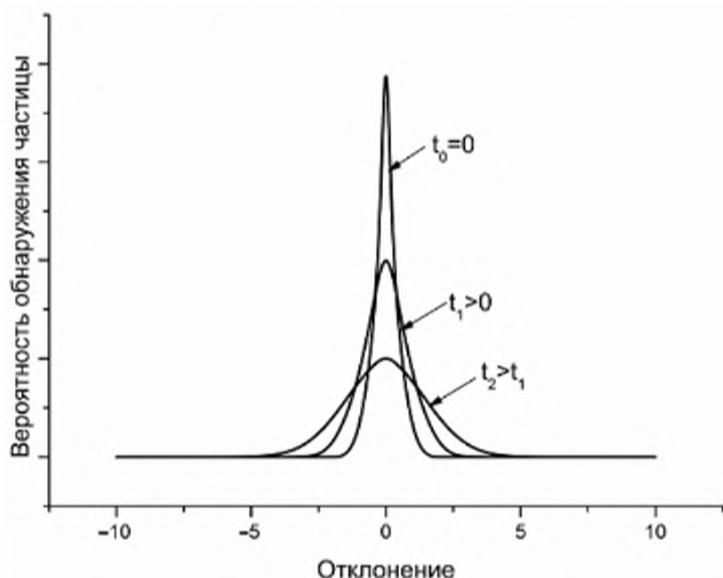


Рис. 8.9. Изменение вероятности обнаружения частицы со временем

Видно, что вероятность обнаружения частицы в начале координат остается максимальной, хотя со временем она уменьшается.

Литература

1. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3 т. Т. 1. — М.: Наука, 1970.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.

ГЛАВА 9

ЭНТРОПИЯ

В данном разделе рассмотрены причины, побуждающие различные физические и химические процессы к самопроизвольному протеканию, и будет введено важнейшее понятие физической химии — *энтропия*.

9.1. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Под **самопроизвольными процессами** понимают такие процессы, которые протекают в отсутствие направленных внешних воздействий на систему. Под **направленными внешними воздействиями** понимают обычно нетепловые воздействия, в результате которых энергия поступает в систему и тратится на протекание реакции. Без этого реакция не происходит. Теплота не относится к направленным воздействиям, так как нагревание химической системы обычно используется для ускорения реакций.

Большинство химических реакций, с которыми приходится иметь дело, протекает самопроизвольно при создании определенных условий, прежде всего температуры, давления; иногда требуется еще и наличие соответствующего катализатора и т.д. В качестве примера самопроизвольных химических процессов укажем на горение различных видов топлива — дров, каменного угля, бензина; а также крекинг нефти и процессы, протекающие при приготовлении пищи и ее переработке в организмах, и т.д. К несамопроизвольным процессам можно отнести электролиз воды, в результате которого получают водород и кислород, электролитическое осаждение металлов, (например, хромирование), процессы фотосинтеза в природе и т.д. В этих случаях для осуществления химических превращений приходится затрачивать нетепловую энергию от специальных источников в виде электричества, солнечного света и т.д. В устройствах, в которых химическая энергия используется для получения работы — аккумуляторах, гальванических элементах и т.п. — также протекают несамопроизвольные процессы.

Простейший физический процесс, который протекает самопроизвольно и с которым очень часто приходится иметь дело, — передача теплоты от более горячего тела к более холодному. Мы рассмотрим этот процесс подробнее, так как между самопроизвольной передачей теплоты от горячего тела к холодному и самопроизвольным протеканием химической реакции имеется много общего.

Если привести в контакт два куска металла, один из которых горячий, а другой холодный, то температура обоих кусков со временем выравняется. Будем предполагать, что рассматриваемая система изолирована и передача теплоты в окружающую среду отсутствует.

Прежде чем перейти к объяснению явления передачи теплоты от горячего тела к холодному, рассмотрим, что означает, что один кусок металла более горячий, чем другой. Металл состоит из атомов, которые связаны друг с другом химическими связями. Так же как и в отдельных молекулах, атомы в металлах колеблются около своих равновесных положений, не смещаясь при этом на большие расстояния при обычных температурах. Нагрев твердого тела означает, что атомы стали сильнее колебаться около своих положений равновесия, т.е. амплитуда колебаний атомов по мере нагрева возрастает.

Полная картина колебаний атомов в твердом теле довольно сложна, и поэтому рассмотрим явление нагрева на примере молекулы водорода, которая имеет одну колебательную степень свободы. Это позволит нам понять основные закономерности, которые будут распространены и на более сложные случаи.

Если температура системы достаточно низкая, например 25°C , то большинство молекул водорода находится на основном колебательном уровне с $n = 0$. Если температура, а соответственно и энергия системы, увеличена, то часть молекул находится на более высоких колебательных уровнях энергии с квантовыми числами $n = 1, 2$ и т.д. Амплитуда колебаний молекулы видна из рис. 9.1.

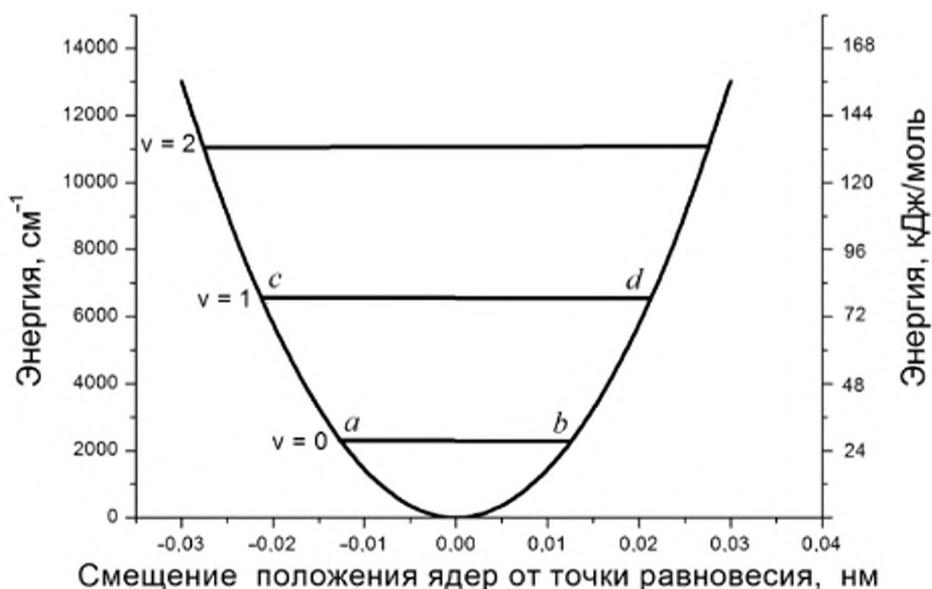


Рис. 9.1. Потенциальная энергия и колебательные уровни энергии молекулы водорода

Расстояние между ядрами может изменяться в основном внутри интервала, ограниченного потенциальной кривой для каждого уровня энергии. Например, для основного состояния ($n = 0$) расстояние между ядрами меняется в интервале от $a \approx 0,061$ нм до $b \approx 0,087$ нм вокруг равновесного значения, равного $0,074$ нм (на рис. 9.1 равновесное положение соответствует значению 0). Для первого колебательно-возбужденного состояния ($n = 1$) расстояние между ядрами меняется в интервале от $c \approx 0,052$ нм до $d \approx 0,096$ нм. Таким образом, с ростом температуры тела происходит возрастание амплитуды колебания, и осцилляторы переходят на более высокие уровни энергии. Полезно также иметь представление о порядках величин: равновесные расстояния между ядрами равны примерно $0,1$ нм, амплитуда колебаний в основном состоянии вблизи равновесного положения — около $\pm 0,01$ нм, ближайшие колебательные уровни энергии отстоят друг от друга на нескольких тысяч см^{-1} .

Вернемся к выяснению природы передачи теплоты от горячего тела к холодному. Будем считать, что как холодное, так и горячее тела состоят из некоторого количества осцилляторов, слабо связанных между собой. Рассмотрим сначала систему из четырех осцилляторов. Всю совокупность осцилляторов разобьем на две подсистемы, каждая из которых состоит из двух осцилляторов (рис. 9.2).

Обе подсистемы пока изолированы друг от друга. Пусть левая подсистема находится в невозбужденном состоянии. Оба осциллятора в ней находятся на самых нижних колебательных уровнях. Такая совокупность двух осцилляторов левой подсистемы моделирует холодное тело. Предположим для определенности, что правая подсистема содержит два кванта энергии. Она моделирует горячее тело. Два кванта колебательной энергии можно разместить на двух осцилляторах тремя способами, и эти варианты изображены на рис. (9.2). Например, на рис. 9.2, *а* оба осциллятора правой подсистемы находятся в однократно возбужденном состоянии каждый; на рис. 9.2, *б* и 9.2, *в* один из осцилляторов находится в основном состоянии, а второй в дважды возбужденном.

Для дальнейшего рассмотрения полезно ввести символичные обозначения для описания состояния осцилляторов. Будем указывать цифрами номер колебательного состояния каждого из осцилляторов

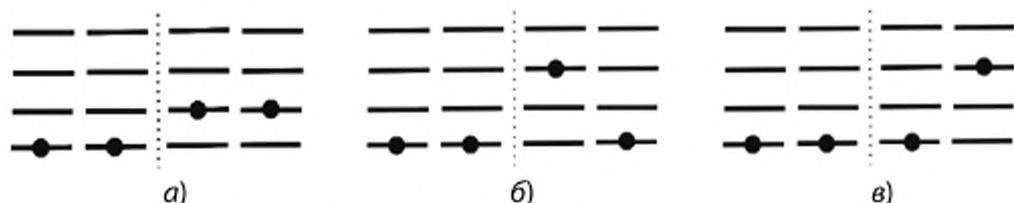


Рис. 9.2. Состояние четырех осцилляторов в различных вариантах распределения энергии в правой подсистеме осцилляторов

последовательно слева направо для всей системы в целом. В ситуации, изображенной на рис. 9.2, *а*, первый осциллятор находится на нулевом уровне, второй — на нулевом, третий — на первом и четвертый также на первом колебательном уровне. Это состояние можно представить так: $(0,0,1,1)$. Другие реализации будут иметь вид $(0,0,2,0)$ (рис. 9.2, *б*) и $(0,0,0,2)$ (рис. 9.2, *в*).

Будем считать, что осцилляторы в каждой из подсистем расположены достаточно близко друг к другу и могут слабо взаимодействовать между собой. Это взаимодействие может проявляться в соударениях колеблющихся атомов обоих осцилляторов. В результате такого взаимодействия в правой подсистеме один осциллятор может потерять энергию и перейти на более низкий колебательный уровень, а второй — приобрести энергию и перейти на более высокий колебательный уровень (рис. 9.3).

Передача энергии между осцилляторами в правой подсистеме будет происходить непрерывно, и правая подсистема все время будет переходить из одного состояния во второе или третье (см. рис. 9.3). Необходимо отметить, что энергия правой подсистемы осцилляторов постоянна (подсистема изолирована), а все варианты распределения энергии между осцилляторами равновероятны. Заметим, что в левой подсистеме взаимодействие двух осцилляторов не может привести к изменению состояния подсистемы, так как последняя находится в наиниžшем из всех возможных состояний.

В качестве аналогии процессу передачи энергии между осцилляторами можно привести процесс передачи энергии от одного маятника к другому при соударениях (рис. 9.4).

Из этого рисунка видно, что энергия самого левого маятника может передаваться через один и более шаров достаточно удаленному маятнику. Аналогичной картины в передаче энергии можно ожидать и для совокупности осцилляторов.

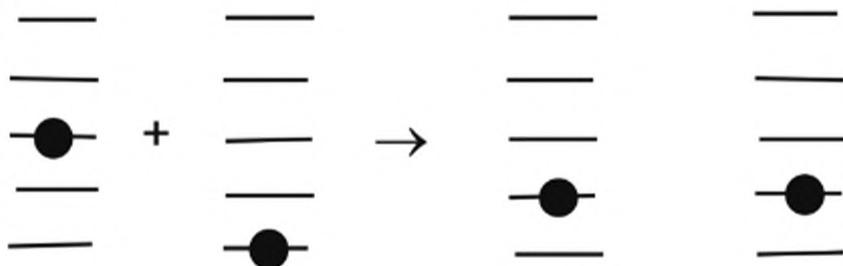


Рис. 9.3. Процесс передачи энергии от одного осциллятора к другому. Левый осциллятор возбужден на второй колебательный уровень энергии. В результате взаимодействия с невозбужденным осциллятором, один квант колебательной энергии переходит от возбужденного осциллятора к невозбужденному, и оба осциллятора оказываются возбужденными на первый колебательный уровень энергии

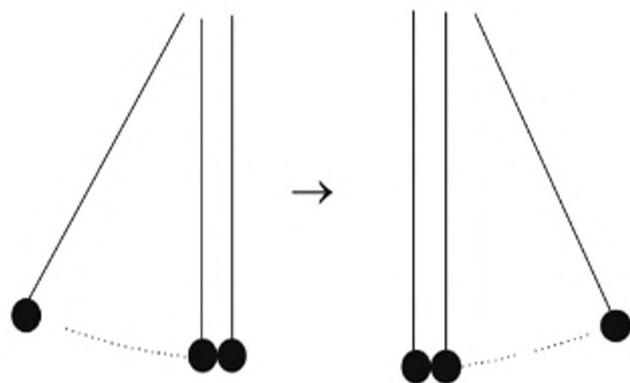


Рис. 9.4. Процесс передачи энергии от одного маятника к другому

Между отклоняющимися шарами может находиться больше, чем один шар, но может и не быть ни одного.

Теперь приведем в контакт правую и левую подсистемы. Кванты энергии возбуждения осцилляторов благодаря взаимодействию осцилляторов могут передвигаться в пределах всей объединенной системы. Представим теперь, что температура всей системы одинакова. Ситуации с выровненной температурой соответствует равное число квантов энергии в обеих подсистемах: один квант находится в левой части и один квант в правой. В этом случае имеется четыре состояния: $(1,0,1,0)$, $(1,0,0,1)$, $(0,1,1,0)$ и $(0,1,0,1)$. Все эти состояния эквивалентным образом описывают равномерное распределение энергии. Из проведенного рассмотрения следует, что число состояний с равномерным распределением энергии выше, чем в ситуации с нагретой правой частью. Отношение числа состояний с выровненной температурой к числу состояний с нагретой, например, правой частью составляет $4/3$.

Рассмотрим, что произойдет, если размер системы увеличить в два раза (рис. 9.5). В этой ситуации количество состояний с нагретой правой частью равно 35. Действительно, четыре кванта можно разместить среди четырех осцилляторов следующим образом: состояний типа $(4,0,0,0)$ — 4 варианта, $(3,1,0,0)$ — 12 вариантов, $(2,2,0,0)$ — 6 вариантов, $(2,1,1,0)$ — 12 вариантов, $(1,1,1,1)$ — 1 вариант. В ситуации с выровненной температурой количество вариантов распределения квантов возбуждения осцилляторов равно 100. Действительно, в левой и правой частях системы необходимо разместить по два кванта. Это можно сделать в каждой из частей десятью способами. Следовательно, полное число размещений будет равно $10 \cdot 10 = 100$. Таким образом, отношение числа состояний с выровненной температурой к числу состояний с нагретой правой частью уже значительно больше, чем в ситуации с четырьмя осцилляторами и составляет $100/35$.

Можно полагать, что с ростом числа осцилляторов отношение числа возможных состояний при равномерном по системе размеще-

нии квантов энергии к числу состояний при их концентрации только в какой-то части системы будет расти. Например, в системе из $2s$ осцилляторов, содержащей s квантов возбуждения, отношение числа состояний с равномерным по системе размещением квантов энергии к числу состояний при их концентрации только в одной половине осцилляторов ведет себя примерно как $e^{s/2}$. Отметим, что при привычных нам размерах тел это число огромно. Например, если число осцилляторов составляет 1 моль, т.е. равно числу Авогадро, то отношение равно $e^{3 \cdot 10^{23}} \approx 10^{10^{23}}$.

Итак, теперь мы знаем, что в результате передачи теплоты резко растет число состояний, которые могут реализовать равномерное распределение энергии по всем контактирующим телам по сравнению с ситуацией с неодинаковой температурой. Возникает вопрос, почему же энергия изначально возбужденного осциллятора может оказаться на осцилляторе, расположенном достаточно далеко от первоначально возбужденного, а не возвращается, например, назад. Из рис. 9.4 видно, что энергия колебания всегда будет возвращаться на исходный маятник. Для ответа на поставленный вопрос представим себе, что осциллятор, на который только что была передана энергия, находится в типичном для твердого тела окружении шести таких же осцилляторов. Предположим, что возбужденный осциллятор с одинаковой эффективностью взаимодействует со своими соседями, один из которых ранее передал энергию рассматриваемому осциллятору. В результате взаимодействия энергия далее перейдет к какому-либо из шести осцилляторов, но имеется всего один шанс из шести, что энергия вернется на тот осциллятор, с которого она ранее ушла. Таким образом, шансы распространения энергии гораздо выше, чем возврат. В результате процесс передачи энергии будет распространяться на все тело. Таким образом, энергия будет размещаться по различным осцилляторам без всякого предпочтения тех или других ситуаций. По истечении некоторого времени мы сможем наблюдать осцилляторы в возбужденном состоянии практически в любой точке рассматриваемого тела. Причем возбуждение осцилля-

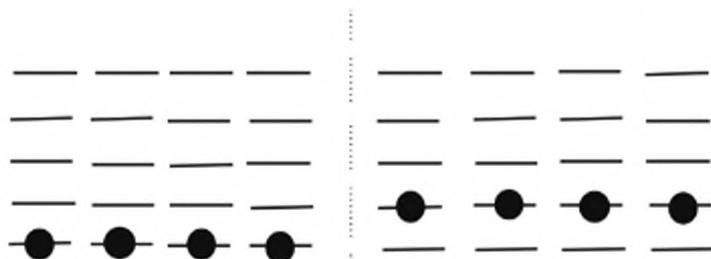


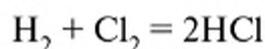
Рис. 9.5. Состояние системы из восьми осцилляторов с нагретой правой частью

Показана реализация состояния (0,0,0,0,1,1,1,1)

торов будет все время мигрировать от одного осциллятора к другому. В итоге мы будем иметь состояние с выровненными энергией осцилляторов и, как следствие, температурой.

Завершая это рассмотрение, можно сказать, что единственным объяснением явления теплопередачи может быть только то, что состояние системы с равномерным распределением энергии (с одинаковой температурой всех частей системы) имеет гораздо больше шансов для реализации, чем состояние с неравномерным распределением энергии (с различными температурами в различных частях системы). Это означает, что в *процессе выравнивания температур изолированная система из состояния с меньшей вероятностью реализации переходит в состояние с большей вероятностью реализации.*

В качестве конкретного примера химического самопроизвольного процесса рассмотрим получение хлористого водорода в газообразной смеси хлора и водорода. Поместим эту смесь в *изолированную систему* и нагреем. (Нагревание необходимо только для ускорения протекания реакции.) При повышенной температуре в реакторе начнет самопроизвольно образовываться хлористый водород:



В ходе этого процесса происходит перераспределение энергий связей в результате разрыва связей в молекулах хлора и водорода и образования связей в молекулах хлористого водорода. Отметим, что сумма энергий связей молекул хлора и водорода меньше суммы энергий связей в двух молекулах хлористого водорода. Обозначим разность энергий связей через ΔD . В результате реакции происходит выделение энергии ΔD , которая расходуется на нагрев оставшихся исходных веществ и продуктов реакции. Однако это обстоятельство не должно было служить основанием для самопроизвольного протекания реакции: внутренняя энергия системы не меняется, так как система полностью изолирована. Таким образом, энергия системы постоянна, а процесс идет. *Причина самопроизвольного протекания процесса только в том, что изолированная система стремится занять наиболее вероятное состояние из всех возможных.*

Вероятность того или иного состояния системы контролируется числом способов, которым можно реализовать рассматриваемое энергетическое состояние системы. Например, в исходном состоянии интересующая нас часть внутренней энергии, равная ΔD , была заключена только в энергии химических связей молекул водорода и хлора. Число способов, которыми можно распределить энергию ΔD среди исходных молекул, равно единице. Но по мере протекания реакции растет число способов, которыми можно выделившуюся часть энергии ΔD распределить между молекулами системы: молекулы исходных веществ и конечных продуктов могут находиться

в различных вращательных, колебательных состояниях и иметь различную поступательную энергию. Таким образом, число вариантов распределения выделяющейся энергии резко возрастает. При этом молекулы H_2 и Cl_2 можно рассматривать как аналоги возбужденных осцилляторов.

Итак, если в *изолированной системе* протекает самопроизвольный процесс, то число способов реализации состояния системы возрастает; при достижении максимально возможного числа этих способов процесс прекращается. Полная энергия системы при этом сохраняется.

Интересно заметить, что из сказанного отнюдь не следует, что реакция, протекая в изолированной системе, не может в какой-то момент времени начать протекать обратно, с образованием исходной смеси хлора и водорода. Однако вероятность такого события ничтожно мала, и эту возможность не имеет смысла рассматривать.

Если реактор не изолирован, но находится в термостате большой тепловой емкости, то все предыдущие рассуждения применимы к объединенной системе «реактор плюс термостат», которая в совокупности может быть рассмотрена как изолированная. Заметим, что в зависимости от условий в качестве термостата может выступать комната, в которой протекает химическая реакция, планета Земля или даже вся Вселенная в целом.

Самопроизвольное протекание химической реакции в изолированной системе не обусловлено никакими внешними побудительными факторами: химическая реакция в изолированной системе протекает только потому, что система переходит от менее вероятного состояния к более вероятному.

В наиболее вероятном состоянии *все химические процессы находятся в равновесии*, при этом *скорости превращения* исходных продуктов в конечные и конечных в исходные *равны*.

9.2. ЭНТРОПИЯ. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Обозначим число способов, которым можно реализовать состояние системы, через Ω . Величина Ω и ее возможные изменения при изменении состояния системы свидетельствуют о способности системы к самопроизвольному превращению. Для описания состояния системы обычно используют не саму величину Ω , а ее натуральный логарифм, умноженный на значение постоянной Больцмана (k)

$$S = k \ln \Omega. \quad (9.1)$$

Величину S называют **энтропией**. (Выражение (9.1) было получено Л. Больцманом в 1877 г., но сама энтропия была введена Р. Клаузиусом ранее, в 1865 г.)

При таком определении величины S в случае двух независимых систем величина Ω будет равна произведению аналогичных величин Ω_1 и Ω_2 для независимых систем:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2, \quad (9.2)$$

а сама энтропия будет аддитивной функцией

$$S = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2. \quad (9.3)$$

Так как число способов, которыми можно реализовать то или иное состояние, не зависит от пути перехода в него, то *энтропия является однозначной функцией состояния системы*. Размерность энтропии совпадает с размерностью постоянной Больцмана — Дж/(моль·К).

Так как число способов, которыми можно реализовать состояние системы, никогда не может быть меньше единицы, то значение энтропии никогда не может быть меньше нуля: энтропия любой системы всегда положительна.

Выше мы видели, что число состояний системы по мере протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе непрерывно возрастает. Учитывая соотношение (9.1), можно утверждать, что *энтропия изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса непрерывно возрастает*. Таким образом, изменение энтропии указывает направление самопроизвольных процессов в изолированной системе. Этот вывод довольно легко распространить и на неизолированные системы, если реакции происходят в термостатах, размеры которых по определению бесконечно велики. Их внешняя оболочка может рассматриваться как изолирующая. Иначе говоря, если в понятие системы включить не только конкретный аппарат, где происходит реакция, но и внешнюю среду, которую можно считать заключенной в изолирующую оболочку, то можно утверждать, что все самопроизвольные процессы идут в сторону возрастания энтропии. Это утверждение следует понимать только так, что обязательно возрастет должна сумма энтропий реакционной системы и термостата, но при этом *энтропия отдельной части системы может как возрасть, так и уменьшаться*.

Итак, *изменение энтропии изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса всегда положительно*:

$$\Delta S > 0. \quad (9.4)$$

Если изолированная система находится в равновесии, то изменения энтропии не происходит:

$$\Delta S = 0. \quad (9.5)$$

Следовательно, для изолированной системы изменение энтропии в ходе самопроизвольного превращения подчиняется соотношению

$$\Delta S \geq 0. \quad (9.6)$$

9.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ЭНТРОПИИ

Классическая термодинамика не использует такое понятие, как число состояний. Поэтому необходимо установить связь между энтропией, выражаемой формулой (9.1), и классическими термодинамическими понятиями, такими как температура, величина теплоты, переданная системе. Нашей задачей является расчет изменения энтропии системы при передаче ей небольшого количества теплоты.

Рассмотрим для этого систему, состоящую из s осцилляторов. Предположим, что система в равновесии с окружением имеет n квантов энергии. Будем считать температуру низкой, так что количество квантов в системе невелико: $n \ll s$. Количество вариантов распределения этих квантов среди s осцилляторов при одноквантовом возбуждении можно приближенно рассчитать по формуле

$$\Omega_1 \approx C_s^n = \frac{s!}{n!(s-n)!}. \quad (9.7)$$

Теперь передадим этой системе небольшое количество теплоты q в виде m квантов ($m \ll n$):

$$q = mh\nu. \quad (9.8)$$

Температура системы при этом практически не меняется! Число состояний рассчитаем аналогично:

$$\Omega_2 = C_s^{n+m} = \frac{s!}{(n+m)!(s-n-m)!}. \quad (9.9)$$

Отношение чисел состояний равно

$$\begin{aligned} \Omega_2 / \Omega_1 &= \frac{n!(s-n)!}{(n+m)!(s-n-m)!} = \\ &= \frac{(s-n-m+1)(s-n-m+2)\dots(s-n)}{(n+1)(n+2)\dots(n+m)} \approx \left(\frac{s}{n}\right)^m, \end{aligned} \quad (9.10)$$

где учтено, что $s \gg n \gg m$.

Следовательно, изменение энтропии при добавлении в систему m квантов можно записать в виде

$$\Delta S = k \ln(\Omega_2/\Omega_1) = km \ln(s/n). \quad (9.11)$$

Теперь нам нужно выразить отношение s/n через температуру системы. Это легко сделать, обратившись к распределению Больцмана. Согласно этому распределению в системе из s осцилляторов, находящихся при температуре T , число осцилляторов, находящихся в возбужденном состоянии (n), равно

$$n = s \exp(-h\nu/kT). \quad (9.12)$$

Напомним, что при записи (9.12) предполагается, что $h\nu \gg kT$.

Выражая из последнего соотношения величину s/n и подставляя в (9.11), получаем

$$\Delta S = mh\nu/T = q/T. \quad (9.13)$$

Это уравнение, связывающее изменение энтропии с количеством поглощенной теплоты в форме

$$\Delta S = q/T, \quad (9.14)$$

описывает не только системы осцилляторов.

Изменение энтропии, согласно (9.14), обратно пропорционально температуре. Это связано с тем, что при одном и том же значении q число добавленных в систему квантов одно и то же, а число квантов энергии в системе, существующих за счет термического возбуждения, растет с ростом температуры. Поэтому доля добавленных квантов относительно ранее существовавших падает с ростом температуры, что и приводит к уменьшению возрастания энтропии.

Опыт и теория показывают, что полученное выражение (9.14) имеет *самое широкое применение* и в тех случаях, когда распределение энергии может происходить как по колебательным, так и по другим, например вращательным или поступательным, степеням свободы. Оно применимо к веществам в любой форме — газообразной, жидкой или твердой [1]. Строго говоря, выражение (9.14) применимо только в условиях термодинамически обратимого процесса, но об этом более подробно речь пойдет в гл. 10.

Таким образом, обобщая это наблюдение, можно сказать, что если произвольная система находится при фиксированной температуре T , то *передача ей некоторого малого количества теплоты вызывает изменение числа состояний этой системы, причем это изменение происходит в одинаковое число раз независимо от величины и состояния системы, характера распределения энергии по степеням свободы. Энтропия меняется при этом на одну и ту же величину, определяемую формулой (9.14).*

Ранее мы сделали вывод о возрастании энтропии системы в самопроизвольных процессах на основании рассмотрения статистических подходов к распределению энергии в системе. Аналогичный вывод можно сделать и в рамках термодинамического описания энтропии — выражение (9.14). Если привести в контакт два тела — холодное и горячее, то будет происходить передача теплоты от более горячего тела к более холодному. Изменение энтропии, связанное с переносом теплоты q от горячего тела с температурой T_1 к холодному телу с температурой T_2 ($T_1 > T_2$), составит

$$\Delta S = -q/T_1 + q/T_2 > 0. \quad (9.15)$$

Это означает, что энтропия системы в ходе самопроизвольного процесса в изолированной системе возрастает. Аналогичным образом можно рассмотреть любые другие самопроизвольные процессы. Все эти процессы подчиняются одному закону: *энтропия изолированной системы при протекании любого самопроизвольного процесса всегда только возрастает!*

При этом нужно *обязательно* рассматривать всю систему в целом, а не отдельную ее часть. Например, при передаче теплоты от одного тела к другому энтропия более нагретого тела уменьшается, а менее нагретого возрастает, но в сумме энтропия системы *возрастает*.

При рассмотрении самопроизвольных процессов мы подчеркивали, что процесс происходит в изолированной системе. Но это ограничение не накладывает жестких условий на самопроизвольные процессы, так как в качестве изолированной системы при необходимости можно рассматривать большую объединенную систему вплоть до Вселенной.

9.4. ЭНТРОПИЯ И БЕСПОРЯДОК

В литературе очень часто используют представления о том, что энтропия уменьшается при переходе от беспорядочного состояния вещества к упорядоченному, например, при переходе системы из газообразного состояния в жидкое, и возрастает при проведении процесса в обратном направлении — от упорядоченного к беспорядочному [2]. Чтобы пользоваться этой терминологией, нужно сначала четко определить, что такое беспорядок. Действительно, если не дав четкого определения беспорядка, пользоваться только интуитивным представлением о беспорядке как о некоем хаосе, то можно прийти к неправильным выводам. Например, при повышении температуры газа в условиях постоянного объема энтропия возрастает. Меняется ли при этом в газе беспорядок и если да, то как? Если при различных температурах провести мгновенную фотографическую съемку расположения атомов, то мы не увидим никакой разницы

между снимками. С точки зрения интуитивного представления о беспорядке энтропия меняться не должна, так как не меняется беспорядок в пространственном расположении молекул. Однако с ростом температуры возрастают скорость движения молекул и количество вариантов распределения энергии между молекулами и возрастает энтропия. Почему явление повышения скорости движения молекул и числа вариантов распределения энергии можно связывать с увеличением беспорядка системы?

В некоторых случаях корреляция между возрастанием интуитивного беспорядка и ростом энтропии действительно имеет место. Например, при температуре плавления упорядоченный кристалл может находиться в равновесии с жидким расплавом этого же вещества. В этом случае, действительно, заданное количество упорядоченного кристаллического вещества обладает меньшим числом состояний и соответственно характеризуется меньшей энтропией. Жидкий расплав имеет более высокое по сравнению с кристаллом число реализаций его состояния ввиду появления новых степеней свободы из-за увеличения подвижности молекул в пространстве. Как результат, жидкий расплав имеет более высокое значение энтропии. В ходе плавления кристалла энтропия всей системы возрастает.

Рассмотрим теперь обратный процесс. Чтобы вызвать процесс кристаллизации, жидкость необходимо охладить несколько ниже температуры плавления, и только в этом случае можно будет наблюдать процесс самопроизвольной кристаллизации за счет отбора избыточной энергии жидкости в виде теплоты в окружающую систему—термостат. Разупорядоченное жидкое состояние переходит в упорядоченное кристаллическое. С точки зрения взаимосвязи порядка и энтропии в данном случае энтропия исходно расплавленного тела должна уменьшаться, а на самом деле энтропия в ходе самопроизвольной кристаллизации переохлажденной жидкости только возрастает, как и в любом другом самопроизвольном процессе. Это увеличение энтропии связано с увеличением числа состояний системы при некотором возрастании температуры объединенной системы «вещество + термостат» за счет теплоты, выделяющейся при кристаллизации.

Таким образом, *энтропия упорядоченной системы может быть ниже энтропии разупорядоченной при одинаковых температуре и давлении, но самопроизвольный процесс образования упорядоченной структуры всегда идет с повышением энтропии системы.*

Аналогичная ситуация имеет место и при парообразовании. При переходе молекул жидкости в пар энтропия возрастает, но основная причина этого лежит не в возрастании пространственного беспорядка, а в возрастании числа состояний, которые характерны для газовой фазы по сравнению с жидкой. О корреляции между ростом

беспорядка и увеличением энтропии можно говорить только в одном смысле, если *увеличение беспорядка определяют как рост числа состояний системы в рассматриваемом процессе*. Интуитивные представления о беспорядке и порядке можно применять только к системам, находящимся в равновесии (см. следующий раздел), но ни в коем случае не к процессам, находящимся в стадии протекания.

Отметим, что если вещество находится при абсолютном нуле в виде идеального твердого кристалла, то молекулы занимают наименьший энергетический уровень. Это означает, что система находится в одном единственном состоянии. В соответствии с (9.1) энтропия такой системы равна нулю. Таким образом, энтропия в отличие от других термодинамических функций имеет абсолютное начало отсчета:

$$S(T = 0) = 0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (9.16)$$

Выражение (9.16) носит название **третьего закона термодинамики**.

Литература

1. Физическая химия / Под ред. Я.Н. Герасимова: В 2 т. Т. 1. — М.: Мир, 1980.
2. *Эткинс П.* Порядок и беспорядок в природе. — М.: Мир, 1987.

В этом разделе обсуждаются основные понятия классической термодинамики и вводятся основные функции, описывающие термодинамические процессы. Рассматриваются методы расчета количества теплоты и работы, т.е. тех энергетических величин, которые можно измерять экспериментально при протекании различных химических реакций.

10.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Классическая термодинамика относится к разделу физических наук, не рассматривающему атомную структуру материи. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют термодинамическими системами [1]. Поведение термодинамических систем в существенной степени определяется взаимопревращениями различных видов энергии.

Энергия — количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. *Сохраняемость* — важнейший признак энергии.

Энергия не может возникать из ничего или исчезать — она может переходить из одной формы в другую, например, кинетическая энергия может преобразоваться в потенциальную энергию и наоборот. В термодинамике основными формами передачи энергии являются работа (w) и теплота (q).

Работа процесса, обозначаемая как w или W , — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Энергия является мерой способности термодинамической системы совершать работу. Работа считается *положительной*, если она совершается над системой, и *отрицательной*, если она совершается системой.

Теплота процесса, обозначаемая как q или Q , — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Работа при этом не совершается. Теплота считается *положительной*, если энергия поступает в систему, и *отрицательной*, если теплота отводится от системы. Это правило знаков для теплоты и работы соответствует существующим рекомендациям ИЮПАК (Международный союз по чистой и прикладной химии).

Заметим, что *ни теплота, ни работа не являются энергиями*: обе эти величины характеризуют *только количество энергии*, переданной от одних тел к другим. Например, поднимается груз на некоторую высоту. Во время подъема совершается работа. Но как только груз поднят, можно только сказать, что работа была затрачена, и определить ее величину. Реально работа не существует, сохранилась только потенциальная энергия груза, увеличенная за счет работы.

Аналогичным образом дело обстоит и с теплотой. Например, нагревается какое-то тело за счет передачи теплоты от другого более горячего тела. Пока идет процесс нагрева, можно сказать, сколько теплоты передается, но как только процесс нагрева закончен, можно говорить только об изменении энергии обоих тел.

Работа и теплота не являются функциями состояния. Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое величины работы и теплоты зависят от пути перехода.

Термическая энергия — энергия системы, которая может быть передана другой системе в виде теплоты. Количество термической энергии равно количеству теплоты, которое нужно подвести, чтобы температура тела изменилась от 0 К до температуры, при которой тело находится.

Термодинамическая система — это совокупность тел, способных взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Примером простейшей термодинамической системы является насыщенный раствор соли NaCl в воде с осадком соли. Между осадком и раствором постоянно происходит обмен веществом, так как одни ионы соли уходят из твердого осадка в раствор, а другие, наоборот, приходят из раствора.

Все тела вне указанной совокупности, образующей термодинамическую систему, представляют собой **внешнюю среду**. В качестве внешней среды по отношению к газу в баллоне можно рассматривать сам баллон, воздух, окружающий баллон, пол, на котором стоит баллон и т.д.

Термодинамическую систему называют *гетерогенной*, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Если между любыми частями системы нет поверхностей раздела, то систему называют *гомогенной*. Насыщенный раствор соли в воде с твердым осадком — это пример гетерогенной системы. В качестве еще одного примера термодинамической гетерогенной системы можно привести каталитический реактор, в котором процесс химического превращения идет благодаря присутствию твердого катализатора. Здесь система содержит тела различной физико-химической природы — гомогенная реакционная смесь и твердый катализатор. Примером гомогенной системы служит ненасыщенный раствор соли в воде или газ внутри баллона.

Систему называют *однородной*, если во всей системе ее свойства одинаковы. Насыщенный раствор соли в воде над твердым осадком — пример однородной системы, однако она одновременно является частью большей, но неоднородной системы, включающей в себя осадок.

Гомогенная система может быть *неоднородной*. Например, система не будет однородной, если концентрация растворенного вещества в растворе неодинакова по объему раствора. Так, в процессе приготовления насыщенного раствора соли при медленном перемешивании или при отсутствии перемешивания концентрация ионов в растворе будет выше вблизи твердого осадка.

Важнейшим понятием термодинамики является *фаза*. **Фаза** — это часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Например, отдельную фазу образует осадок NaCl в водном растворе. Если в осадке находятся два химически различных вещества, то каждое из них может образовывать свою фазу. Раствор над осадками представляет отдельную, жидкую гомогенную фазу. Заметим, что индивидуальные кристаллы одного и того же вещества не являются разными фазами: все такие кристаллы принадлежат одной фазе. Гетерогенную систему нередко называют также *многофазной*.

Термодинамические параметры — величины, характеризующие состояние термодинамической системы. К ним относятся: давление (p), температура (T), объем (V), количество вещества и т.д.

Например, если в баллоне находится газ, то мы можем говорить о температуре, давлении, объеме и количестве газа, количестве примесей и т.д. Все эти величины являются термодинамическими параметрами. Термодинамические параметры могут меняться. Например, баллон можно нагреть, можно выпустить из него какое-то количество газа и тем самым уменьшить количество вещества в баллоне и т.д.

Термодинамические параметры делят на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные термодинамические параметры пропорциональны массе данной термодинамической системы. Значение этих параметров для всей системы в целом равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы (например, объем).

Интенсивные термодинамические параметры не зависят от массы термодинамической системы (например, температура).

Параметры бывают *внутренними* и *внешними*. Внешние параметры характеризуют состояние внешних тел по отношению к системе. Примером внешнего параметра является объем системы, ограниченной жесткими стенками (объем баллона и т.п.).

Совокупность термодинамических параметров определяет *состояние системы*.

В термодинамике выделяют несколько типов систем по их способности взаимодействовать с внешней средой.

Изолированная система — система, которая не обменивается с внешней средой и другими системами ни энергией, ни веществом.

Открытая система — система, в которой имеет место обмен веществом и энергией с другими системами. Например, любое животное — это открытая система.

Закрытая (замкнутая) система — система, в которой отсутствует обмен веществом, но может иметь место обмен энергией с другими системами. Примером закрытой системы может служить закупоренный сосуд с налитой в него горячей водой.

Адиабатная система — система, в которой отсутствует теплообмен с внешней средой и другими системами. Адиабатная система отличается от изолированной тем, что в адиабатной системе могут происходить процессы, которые связаны с воздействием внешних тел. Например, рассмотрим газ в цилиндре под поршнем. Пусть система хорошо теплоизолирована. Если система находится в адиабатных условиях, то ее объем может изменяться благодаря движению поршня, но теплота не может поступать или удаляться из системы.

Отдельные части термодинамической системы могут представлять собой *подсистемы различных типов*. Представим реакционный сосуд, помещенный в достаточно большой термостат, который, в свою очередь, окружен изолирующей оболочкой. Термостат по определению обладает бесконечно большой тепловой емкостью. Поэтому его температура постоянна, несмотря на обмен теплотой с реакционным сосудом. В этом случае всю систему в целом будем считать изолированной. Реакционный сосуд может обмениваться энергией с термостатом и поэтому является закрытой системой. Если в реакционном сосуде происходит химическая реакция, сопровождаемая, например, выпадением осадков, то любой мысленно выделенный маленький объем внутри реакционного сосуда будет представлять собой открытую систему по отношению к переносу веществ внутри системы.

Равновесное состояние — это состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях и которое характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Термодинамический процесс — изменение состояния системы, сопровождаемое изменением ее термодинамических параметров. Расширение газа, протекание химической реакции — это все примеры термодинамических процессов.

Равновесный процесс — процесс, осуществляемый через непрерывный ряд равновесных состояний системы. Равновесный процесс — это идеализация реальных процессов. Чтобы процесс протекал непрерывно через равновесные состояния, необходимо, чтобы он проходил бесконечно медленно. Действительно, представим себе систему, состоящую из газа, помещенного в вертикальный цилиндр с поршнем сверху. Будем считать, что поршень может двигаться без трения. Рассмотрим процесс расширения газа. Если поршень поднимать очень медленно, то молекулы газа будут подстраиваться под этот процесс и следить за увеличением объема и уменьшением давления. Реально это можно представить себе так: на поршень сверху насыпают очень мелкий песок и затем медленно, например, один раз в минуту, удаляют с поршня по одной песчинке. При каждом таком удалении давление поршня на газ будет меняться крайне незначительно. Происходящий при этом процесс расширения близок к равновесному процессу. Другая крайность — неравновесный процесс, который может быть реализован мгновенным удалением всего песка с поршня. В этом случае давление на газ скачком изменится на значительную величину, поршень начнет двигаться с ускорением, давление в системе будет быстро меняться во времени, и такое изменение состояния системы ни в коей мере не будет удовлетворять определению равновесного процесса.

Обратимый термодинамический процесс — процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в исходное состояние, проходя через те же промежуточные равновесные состояния как в прямом, так и в обратном направлении. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем. Это существенно отличает равновесные процессы от циклических, неравновесных. Обратимые равновесные процессы протекают бесконечно медленно. Для протекания такого процесса необходимо отклонить его от состояния равновесия на бесконечно малую величину. Таким образом, равновесный процесс в целом рассматривают как сумму неравновесных процессов с бесконечно малым отклонением от равновесия на каждом шаге.

Адиабатный процесс — процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее.

Изохорный процесс — процесс, происходящий при постоянном объеме системы.

Изобарный процесс — процесс, происходящий при постоянном давлении в системе.

Изотермический процесс — процесс, происходящий при постоянной температуре системы.

Напомним, что при расчете величин изменений любых параметров $\Delta\Phi$ в любых процессах или реакциях принято следующее правило знаков: *из величины параметра для конечного состояния $\Phi_{\text{кон}}$ вычитают величину параметра Φ для начального состояния $\Phi_{\text{нач}}$*

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}}$$

Уравнение состояния системы — функция, устанавливающая связь между параметрами системы. Например, давление газа — функция объема и температуры.

Функция состояния системы — функция, значения которой определяются только значениями термодинамических параметров системы и изменение которой не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

10.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ

Классическая термодинамика является математически строгой наукой, построенной на нескольких постулатах. Эти постулаты называют *началами* или *законами термодинамики*, которые явились результатом многовекового опыта человечества, но не могут быть выведены теоретически. Постулаты термодинамики касаются в основном вопросов сохранения и передачи энергии.

Внутренняя энергия (U) представляет собой совокупность всех видов энергии в рассматриваемой системе. В эту совокупность входят, например, кинетическая энергия движения молекул, колебательная, вращательная, энергия электронного возбуждения, энергия взаимодействия молекул. *В химических процессах существенную роль играет часть внутренней энергии, обусловленная энергией химических связей*, так как направление химического процесса во многом определяется именно характером изменения энергии химических связей. *Внутренняя энергия системы является функцией состояния*, т.е. ее значение определяется только количеством вещества в системе и рядом термодинамических параметров, например p и T .

Начальный уровень отсчета внутренней энергии системы выбирают в зависимости от решаемых задач. Так, кинетическую энергию системы как целого обычно не включают в понятие внутренней энергии. Например, планета Земля с находящейся на ней системой движется в космическом пространстве с очень большой скоростью, но кинетическую энергию, связанную с этим движением, в понятие внутренней энергии термодинамической системы не включают. Тем не менее, в некоторых редких случаях кинетическую энергию системы как целого все же следует включать в понятие внутренней энер-

гии, особенно когда эта кинетическая энергия может быть использована на проведение химического процесса.

Потенциальную энергию системы как целого в поле тяжести Земли также обычно не включают в понятие внутренней энергии. Это связано с тем, что в ряде процессов эта энергия или не изменяется, или же невелика по своей величине, что справедливо для большинства химических процессов. Например, поднятие одного моля воды на 100 м требует всего 18 Дж, что крайне мало по сравнению с типичной энергией химических связей и теплового движения при обычных температурах. Поэтому в химических процессах такая потенциальная энергия существенной роли не играет. Однако ее необходимо учитывать при рассмотрении равновесия столба газа в атмосфере или столба воды в океане при изучении процессов в окружающей среде, а также при рассмотрении геохимических процессов под землей.

Первым законом (началом) термодинамики обычно называют закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам. Формулировка первого начала такова: *изменение внутренней энергии (ΔU) равно сумме теплоты, переданной телу (q), и работы (w), совершенной внешней средой над телом.*

$$\Delta U = q + w. \quad (10.1)$$

Из выражения (10.1) также следует, что система может совершать работу лишь в случае, когда передача теплоты или изменение внутренней энергии имеют место. Следовательно, получение работы «из ничего» — невозможно. Иначе говоря, *вечный двигатель первого рода невозможен.*

Произвольное изменение внутренней энергии записывают со знаком Δ : ΔU . Точно так же со знаком Δ записывают произвольные изменения других функций состояния. Теплота и работа не являются функциями состояния. Поэтому их произвольные изменения, как и других величин, не являющихся функциями состояния, будем записывать буквами без дополнительных значков, например, q (Q) и w (W). Для записи бесконечно малых изменений функций состояния и термодинамических переменных типа p , T , V будем использовать значок d , например dU или dp . На строгом математическом языке изменение функций со знаком d представляют собой дифференциалы соответствующих функций, т.е. полными малыми изменениями, не зависящими от пути превращения. Для малого изменения остальных величин, не являющихся функциями состояния, будем использовать знак δ , например, δq или δw . В дифференциальной форме уравнение (10.1) запишем так

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (10.2)$$

Работа системы может быть связана с механической работой расширения. Из курсов механики известно, что механическая работа равна произведению силы F на пройденный путь x : $w = Fx$. Если сила непостоянна, то работу на малом отрезке dx записывают как произведение силы на малое приращение пути в виде Fdx , а затем берут интеграл по всему пути для нахождения полной работы. В случае газовых систем удобнее использовать не силу, а давление. Сила F , действующая на поршень со стороны газа, равна произведению давления p на площадь поршня S :

$$F = pS.$$

Величина элементарной работы δw при движении поршня равна

$$\delta w = -Fdx = -pSdx.$$

Учитывая, что произведение площади на малое изменение расстояния равно малому изменению объема

$$Sdx = dV,$$

для элементарной работы обсуждаемого процесса можно написать

$$\delta w = -pdV. \quad (10.3)$$

Заметим, что согласно этому уравнению работа совершается над системой ($\delta w > 0$), если объем системы уменьшается ($dV < 0$). Если объем системы увеличивается, например, в процессе поднятия груза над поршнем, то работа системы отрицательна, но для внешней среды совершается положительная работа.

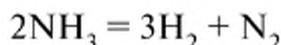
Наряду с механической работой, термодинамическая система может совершать и работу немеханическую. Например, работа против сил электрического поля и т.п. Поэтому в общем случае при малых изменениях

$$\delta w = -pdV + \delta w_{\text{пол}}, \quad (10.4)$$

где $\delta w_{\text{пол}}$ — работа сверх работы расширения системы. Если давление постоянно, то последнее уравнение можно записать для произвольных изменений, входящих в (10.4) величин

$$w = -p\Delta V + w_{\text{пол}}. \quad (10.5)$$

Величину $w_{\text{пол}}$ называют **полезной работой**. Почему возникло такое понятие, как «полезная работа»? Предположим, что при постоянных значениях температуры и давления проводят реакцию по превращению аммиака в водород и азот:



Если для проведения этой реакции взять аммиак в объеме V , то после проведения реакции получим газ с объемом $2V$ (для простоты предполагается, что реакция прошла полностью). Это означает, что объем системы возрастет на величину V и реакционная система обязательно совершит работу по расширению, равную $-pV$. Работа по расширению является совершенно неизбежной, так как реакция происходит при постоянном давлении. Поэтому полезной называют только ту работу, которая остается от полной работы системы после вычитания работы, затраченной на расширение. Не надо думать, что работа по расширению совершенно бесполезна. Например, в автомобильных двигателях используется только работа по расширению газа.

С учетом (10.4) выражение (10.2), отражающее первое начало термодинамики, можно записать в виде

$$dU = \delta q - pdV + \delta w_{\text{пол}} \quad (10.6)$$

Отметим, что это выражение можно применять для описания любых обратимых или необратимых процессов, протекающих в закрытых или изолированных системах.

В системах, в которых протекают химические реакции, для получения полезной работы обычно применяют специальные инструменты (например, электроды, цилиндры с поршнями). *Если инструменты отсутствуют, то полезная работа не совершается* и $\delta w_{\text{пол}} = 0$. В этом случае математическое выражение первого начала термодинамики выглядит так

$$dU = \delta q - pdV. \quad (10.7)$$

Очевидно, что для *адиабатного процесса* $\delta q = 0$, и поэтому в отсутствие полезной работы

$$dU = -pdV. \quad (10.8)$$

В адиабатном процессе работа расширения совершается за счет изменения внутренней энергии системы.

Для *изохорного процесса* $V = \text{const}$, поэтому $dV = 0$ и

$$\delta q_V = dU. \quad (10.9)$$

Из (10.9) следует, что *изменение внутренней энергии прямо связано с величиной выделяемой или поглощаемой системой теплоты только при условии постоянства объема системы.*

Для *изобарного процесса* $p = \text{const}$, поэтому $pdV = d(pV)$, т.е. при $\delta w_{\text{пол}} = 0$

$$\delta q_p = dU + pdV = d(U + pV). \quad (10.10)$$

Выражению $(U + pV)$ также соответствует функция состояния, которую называют **энтальпией**, H :

$$H = U + pV. \quad (10.11)$$

Энтальпия является функцией состояния, так как она состоит из суммы двух слагаемых, каждое из которых является функцией состояния. Из (10.6) легко следует аналогичное выражение для энтальпии

$$dH = \delta q + Vdp + \delta w_{\text{пол}}. \quad (10.12)$$

Если давление постоянно, то с учетом (10.1) и (10.5) произвольное изменение энтальпии можно представить в виде

$$\Delta H_p = q + w_{\text{пол}}. \quad (10.13)$$

Из уравнений (10.10) и (10.13) непосредственно видно, что *количество теплоты, которое поглощается либо выделяется в ходе изобарного процесса (при условии $dp = 0$ и $\delta w_{\text{пол}} = 0$), численно равно изменению энтальпии системы*. Это свойство энтальпии позволяет широко применять ее в термодинамических расчетах. Процессы, происходящие с выделением теплоты, называются **экзотермическими** ($\Delta H < 0$); процессы, протекающие с поглощением теплоты, называются **эндотермическими** ($\Delta H > 0$).

Следует отметить, что в отличие от внутренней энергии изменение энтальпии в общем случае не соответствует изменению реальной физической величины. Действительно, рассмотрим процесс нагрева идеального газа при постоянном объеме на величину ΔT . В результате нагрева произойдет увеличение внутренней энергии газа на величину ΔU , а энтальпии — на большую величину, равную $\Delta U + V\Delta p = \Delta U + R\Delta T$. Однако не существует физических величин, которым соответствовало бы это изменение энтальпии. Поэтому энтальпию нельзя считать энергией.

Единицами измерения количества теплоты, внутренней энергии, работы и других энергетических величин в системе СИ являются Дж или Дж/моль.

Следующее важное понятие — **теплоемкость** (C) — отношение количества теплоты δq , полученного веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к малому изменению температуры dT вещества

$$C(T) = \delta q/dT. \quad (10.14)$$

Если система сохраняет постоянный объем, то

$$C_V(T) = dq_V/dT. \quad (10.15)$$

Если система находится при постоянном давлении, то

$$C_p(T) = dq_p/dT. \quad (10.16)$$

Уравнения (10.15) и (10.16) позволяют рассчитывать изменение внутренней энергии и энтальпии при небольшом изменении температуры, когда теплоемкости можно считать постоянными:

$$\Delta U_V = C_V \Delta T, \quad (10.17)$$

$$\Delta H_p = C_p \Delta T. \quad (10.18)$$

10.3. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Энтропия, как это уже обсуждалось, представляет собой функцию состояния. Этого нельзя сказать о теплоте, изменение которой сопровождает процесс перехода из одного состояния в другое. Это означает, что соотношение (9.14) справедливо только в строго определенных условиях, а именно, *только в случае осуществления обратимых процессов*. Если же поступление теплоты в систему сопровождается протеканием необратимого процесса, то изменение энтропии системы будет больше, чем предсказывает формула (9.14), и это изменение можно записать так:

$$\Delta S > q/T. \quad (10.19)$$

Объединяя формулы для изменения энтропии в ходе обратимого и необратимого процесса, получим выражение

$$\Delta S \geq q/T \quad (10.20)$$

или в случае малых приращений

$$dS \geq \delta q/T, \quad (10.21)$$

которые справедливы для всех протекающих в окружающем нас мире процессов. Знак равенства соответствует обратимому процессу.

Выражения (10.20) и (10.21) представляют собой математическую формулировку **второго закона термодинамики**. Существует еще несколько формулировок второго закона термодинамики, которые полностью эквивалентны между собой. **Формулировка Томсона** — невозможно создать циклически осуществляемый процесс получения работы за счет охлаждения некоторого тела без изменений в окружающей среде, т.е. *невозможно создать вечный двигатель второго рода*. **Формулировка Клаузиуса** — теплота не переходит сама собой от менее нагретого тела к более нагретому. Здесь мы не будем зани-

маться обсуждением и сопоставлением указанных формулировок, поскольку это выходит за рамки нашей книги.

При описании необратимых процессов часто удобнее иметь дело с равенством, чем с неравенством. Поэтому выражение (10.20) записывают в виде

$$\Delta S = q/T + q'/T \quad (10.22)$$

или в случае малых приращений

$$dS = \delta q/T + \delta q'/T, \quad (10.23)$$

где величина $q' > 0$ представляет собой сугубо математическую величину, превращающую неравенства (10.20) и (10.21) в равенства. Эту величину называют *некомпенсированной теплотой*. Удобство введения такого понятия заключается в том, что если $q' = 0$, то процесс обратим, а если $q' > 0$, то процесс необратим.

Так как энтропия представляет собой функцию состояния системы, то ее изменение не зависит от характера перехода системы из одного состояния в другое. Поэтому наиболее удобно рассчитывать ее изменение в ходе обратимых процессов. Например, если в обратимом процессе необходимо подводить теплоту, то в условиях постоянного объема или постоянного давления малое изменение энтропии системы можно выразить с учетом (10.15) или (10.16) следующим образом:

$$dS_V = (C_V/T)dT \quad (10.24)$$

и

$$dS_p = (C_p/T)dT, \quad (10.25)$$

где T — температура системы, а dT — ее изменение в ходе рассматриваемого процесса.

Если в рассматриваемом интервале температур можно пренебречь зависимостью теплоемкостей от температуры, то для вычисления энтропии можно использовать достаточно простые выражения

$$S(T) = S(T_0) + C_V \ln(T/T_0) \quad (10.26)$$

и

$$S(T) = S(T_0) + C_p \ln(T/T_0), \quad (10.27)$$

где $S(T_0)$ — значение энтропии системы при исходной температуре T_0 .

10.4. ФУНКЦИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ГИББСА

Химические реакции производят не только теплоту, но и позволяют получать работу, например, с помощью гальванического элемента. В этом случае для расчета работы используется *функция Гельмгольца* (A), если реакция происходит при постоянном объеме и постоянной температуре, или (что гораздо чаще) используют *функцию Гиббса* (G), если реакция происходит при постоянном давлении и постоянной температуре в закрытых системах. Найдем математические выражения для этих двух функций.

Преобразуя (10.6) с помощью (10.23), находим

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + \delta w_{\text{пол}} - \delta q'. \quad (10.28)$$

Рассмотрим процесс, происходящий при постоянных значениях объема ($dV = 0$) и температуры ($dT = 0$). В этих условиях производится полезная работа, равная

$$\delta w_{\text{пол}} = d(U - TS) + \delta q', \quad (10.29)$$

Заметим, что в большинстве случаев представляет интерес работа, производимая термодинамической системой во внешней среде, которую обозначают через $w_{\text{пол.внеш}}$. Тогда $w_{\text{пол.внеш}} = -w_{\text{пол}}$ и уравнение (10.29) будет иметь вид

$$\delta w_{\text{пол.внеш}} = -d(U - TS) - \delta q'. \quad (10.30)$$

Из последнего выражения видно, что если процесс обратим ($\delta q' = 0$), то всегда производится максимальная полезная работа, равная

$$\delta w'_{\text{пол.внеш}} = -d(U - TS) \quad (10.31)$$

или в конечных разностях

$$w'_{\text{пол.внеш}} = -\Delta(U - TS). \quad (10.32)$$

Для максимальной полезной работы используют обозначение со штрихом $w'_{\text{пол}}$. Итак, максимальная полезная работа обратимого процесса рассчитывается через изменение функции

$$A = U - TS, \quad (10.33)$$

которую назвали свободной энергией. Величина A была названа энергией потому, что под энергией системы понимают способность системы производить работу, а уравнение (10.32) непосредственно указывает на возможность получения работы за счет изменения функции A . (На самом же деле уравнение (10.32) позволяет только рассчитывать величину максимальной полезной работы, без указа-

ния на природу источника энергии, что будет более подробно обсуждено ниже.)

Теперь о термине «свободная». Из уравнения (10.32) заключили, что в работу превращается не все изменение внутренней энергии U , а только ее часть за вычетом величины TS . Поэтому величину TS назвали *связанной энергией*, т.е. недоступной для получения работы, а разность $(U - TS)$ назвали *свободной энергией*, т.е. доступной для получения полезной работы. Далее будет показано, что эти понятия являются устаревшими. В настоящее время функцию $(U - TS)$ чаще называют **функцией Гельмгольца**.

Обратимся теперь к функции Гиббса. Из уравнения (10.28) легко найти

$$d(H - TS) = -SdT + Vdp + \delta w'_{\text{пол}} - \delta q'. \quad (10.34)$$

Ясно, что для обратимого процесса ($\delta q' = 0$), происходящего при постоянных значениях температуры ($dT = 0$) и давления ($dp = 0$), изменение величины $(H - TS)$ позволяет численно рассчитать величину максимальной полезной работы обратимого равновесного процесса $\delta w'_{\text{пол}}$, произведенной над системой

$$\delta w'_{\text{пол}} = d(H - TS), \quad (10.35)$$

или для конечного приращения

$$w'_{\text{пол}} = \Delta(H - TS) \quad (10.36)$$

и

$$w'_{\text{пол.внеш}} = -\Delta(H - TS). \quad (10.37)$$

Из уравнения (10.37) следует, что обратимый процесс в условиях постоянства температуры и давления всегда сопровождается производством *максимальной полезной работы*.

Функцию $(H - TS)$ называют **функцией Гиббса**

$$G = H - TS. \quad (10.38)$$

Процессы, происходящие самопроизвольно с уменьшением функции Гиббса (Гельмгольца), называются **экзергоническими**; процессы, протекающие с возрастанием этих функций, называются **эндергоническими**.

Функция Гиббса (и аналогично функция Гельмгольца) исторически имеет множество разнообразных названий: энергия Гиббса, свободная энергия Гиббса, свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал, термодинамический потенциал Гиббса, потенциал Гиббса. Все эти названия могут легко ввести в заблуждение.

Согласно ИЮПАК G — энергия (функция) Гиббса. К сожалению, слово «энергия» в определении ИЮПАК для функции Гиббса вносит большую путаницу. Функция Гиббса $G = H - TS$ состоит из двух слагаемых — энтальпийного и энтропийного членов. Природа обоих слагаемых совершенно различна, несмотря на одинаковую размерность. Если изменение энтальпийного члена в некоторых ситуациях ($p = \text{const}$) численно соответствует величине переданной теплоты, то энтропийный член отвечает за число способов, которым может реализоваться состояние системы. Таким образом, G (а также и A) не может представлять энергию в точном соответствии с этим понятием. Тем не менее объединение величин H и TS (а также U и TS) в одной формуле очень удобно для вычислительных целей.

В некоторых руководствах до сих пор можно встретить рассуждения о том, что существует свободная энтальпия G , равная энтальпии за вычетом связанной энергии TS и которая доступна для получения работы в отличие от связанной энергии. Но величина TS не имеет отношения к энергии (за исключением размерности). Более того, величину TS не удастся соотнести с каким-либо видом молекулярного движения. Ни в коем случае не следует относить член TS к энергии хаотического теплового движения молекул в системе, так как энергия хаотического движения определяется иным образом. В том, что член TS энергией не является, можно убедиться, рассматривая следующий пример. Пусть в идеальной газовой системе происходит самопроизвольный процесс мономолекулярного превращения вещества A в B . Предположим, что изменение энтальпии в этой реакции равно нулю. Тогда, внутренняя энергия системы, температура, давление и объем в этом процессе меняться не будут, т.е. систему можно считать изолированной. Но если в изолированной системе самопроизвольно протекает химический процесс, то энтропия системы будет возрастать (см. гл. 9). Соответственно, будет возрастать и величина произведения TS . Однако энергия и даже связанная энергия не могут возникать из ничего, в то время как энтропия, являясь функцией состояния, может возрастать (изменяться), отражая изменение состояния системы, и без изменения внутренней энергии системы. Поэтому с необходимостью приходим к заключению, что член TS энергией не является [2]. Это также означает, что не существует связанной энергии.

Так как ни энтальпия и ни член TS не являются энергетическими величинами, то и их разность также не может представлять собой энергию [2–5]. В отличие от энергии, энергия Гиббса не сохраняется. Действительно, в рассмотренном выше примере превращения вещества A в B , реакция происходит при постоянном значении внутренней энергии системы, температуры, давления и объема, но процесс сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Но энергия в никуда

исчезать не может. Уменьшение функции Гиббса целиком обусловлено возрастанием энтропии и вопрос о том, в какую форму энергии перешло изменение функции Гиббса, — не имеет смысла. Функция Гиббса — функция состояния, изменилось состояние, и изменилось значение функции Гиббса. Изменение функции Гиббса не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, например, совершается ли при этом переходе полезная работа или нет. В этом отношении функция Гиббса ничем не отличается от теплоемкости. Представлению о том, что функция Гиббса является энергией, способствует и энергетическая размерность функции Гиббса. Широко распространено заблуждение, что всякая величина с размерностью энергии является энергией. Выше мы видели, что это не так. Понятия о несуществующих величинах «свободной энергии» и «связанной энергии» вносят только путаницу и в настоящее время представляют собой анахронизм. Заметим, что любая термодинамическая система может быть охарактеризована только единственным значением энергии, а все остальные величины, имеющие в названии слово «энергия», представляют собой некоторые функции, используемые для вычисления определенных термодинамических величин.

В других названиях величины G используется понятие «потенциала». Но имеется существенное отличие «потенциала Гиббса» от потенциальной энергии, например, в поле, создаваемом силой тяжести. В потенциальном поле изменение положения системы (изменение высоты, например) всегда сопровождается работой, равной изменению потенциальной энергии. Величина изменения функции Гиббса не зависит от характера процесса — обратимый или необратимый, с совершением работы или без совершения работы, если начальные и конечные состояния одни и те же. Название «потенциал Гиббса» создает неверное представление, что изменение G всегда сопряжено с изменением энергии и с совершением работы. Таким образом, названия, включающие понятие потенциала, крайне неудобны и также могут привести к ошибочным суждениям. Поэтому из всех существующих названий наиболее удобным для нее является термин «функция Гиббса». Аналогично следует употреблять и термин «функция Гельмгольца» [5].

10.5. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Рассмотренные выше *функции состояния системы*: внутренняя энергия, энтальпия, функция Гельмгольца и функция Гиббса играют важную роль в расчете различных свойств и параметров термодинамических систем. Их называют **фундаментальными функциями**. Они имеют размерность энергии, но только изменение внутренней энергии соответствует изменению энергии в термодинамических систе-

мах. Фундаментальные функции играют роль математического аппарата в термодинамике, который предназначен для вычисления изменения физических величин при строго определенных условиях и не более того. Но это не означает, что изменение физических величин вызвано изменением фундаментальных функций (за исключением внутренней энергии).

Литература

1. Термодинамика: Сборник рекомендуемых терминов. Вып. 85. — М.: Наука, 1973.
2. *В.М. Глазов*. Основы физической химии. — М.: Высшая школа, 1981.
3. *Bazhin N.M., Parmon V.N.* // J. Chem. Ed. 2007. Vol. 84. P. 1053–1055. DOI: 10.1021/ed084p1053
4. *Bazhin N.* Useful Work and Gibbs Energy, Chapter 2 in book «Thermodynamics — Fundamentals and Its Application in Science». P. 29–44. Edited by Ricardo Morales-Rodriguez, InTech, Rijeka, Croatia, 2012. DOI: 10.5772/50119
5. *Хейвуд Р.* Термодинамика равновесных процессов. — М.: Мир, 1983.

ГЛАВА 11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В этом разделе мы рассмотрим вопрос о том, как проще всего характеризовать глубину протекания реакции. Кроме того, будут введены понятия стандартных состояний химических веществ, необходимых для составления термодинамических таблиц и проведения на их основе термодинамических расчетов.

11.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ

Глубину химической реакции можно охарактеризовать по изменению в реакции количества того или иного начального или конечного продукта. Рассмотрим какую-либо реакцию, например:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

При такой записи химического уравнения предполагается, что у исходных реагентов стехиометрические коэффициенты отрицательны, а у продуктов — они положительны. По «закону кратных отношений» количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции, пропорционально стехиометрическому коэффициенту при этом веществе в уравнении реакции.

Применительно к рассмотренной реакции можно написать

$$\frac{\Delta n(A_i)}{\Delta n(A_j)} = \frac{\nu_i}{\nu_j}, \quad (11.1)$$

где $\Delta n(A_i)$ — изменение количества вещества A_i .

Заметим, что в последнем уравнении не возникает проблемы знаков: если исходный реагент расходуется в процессе реакции, то для него $\Delta n(A_i) < 0$, но и стехиометрический коэффициент при A_i , равный ν_i , — также отрицателен.

Из последнего уравнения следует, что

$$\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i} = \frac{\Delta n(A_j)}{\nu_j}, \quad (11.2)$$

т.е. отношение изменения количества какого-либо вещества, отнесенное к его стехиометрическому коэффициенту, не зависит от выбранного вещества. Поэтому данное отношение очень удобно взять в ка-

честве меры глубины реакции, которое и называют **химической переменной** ξ ,

$$\xi = \Delta n(A_i)/\nu_i \quad (11.3)$$

Обычно в качестве размерности величины ξ используют ту же размерность, что и для описания количества вещества, т.е. моль. При этом для описания состояния системы полагают, что величина ξ в начальном состоянии равна нулю. В дальнейшем величина ξ может принимать как положительные значения, если реакция протекает в прямом направлении («слева—направо»), так и отрицательные, если реакция идет в обратном направлении («справа—налево»). Максимально возможные изменения величины ξ в конкретной системе определяются количеством веществ в исходном состоянии.

Если изменение химической переменной равно единице, т.е. одному молю, то это означает, что количество актов реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением равно числу Авогадро. Иначе говоря, изменение химической переменной на единицу означает, что количество каждого из продуктов возрастает (в молях) на величину стехиометрического коэффициента при рассматриваемом продукте, а количество каждого из реагентов уменьшается (в молях) на величину стехиометрического коэффициента при рассматриваемом реагенте в уравнении химической реакции. Итак, если $\xi = 1$, то $\Delta n(A_i) = \nu_i$, а в случае произвольной величины ξ получаем $\Delta n(A_i) = \nu_i \xi$. При обсуждении химических процессов изменение термодинамических величин в реакции обычно относят к изменению химической переменной на величину 1 моль при сохранении остальных параметров системы постоянными.

Масштаб изменения величины ξ в конкретной системе определяется количеством веществ в исходном состоянии. Из формулы (11.3) легко получить выражения для количества любого вещества в системе на любой стадии протекания процесса. Действительно, учитывая, что

$$\Delta n(A_i) = \Delta n_i = n_i - n_{i0}, \quad (11.4)$$

где n_i — количество i -го вещества при протекании процесса на некоторую глубину, n_{i0} — количество i -го вещества в начальном состоянии, получаем

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i \quad (11.5)$$

Последняя формула широко используется при расчете количества i -го вещества при известном значении химической переменной, и наоборот, оно позволяет рассчитать значение химической переменной, если известно содержание i -го вещества.

Если в системе протекает несколько (R) химических независимых реакций

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, K; \quad j = 1, 2, \dots, R,$$

где i — номер вещества, j — номер реакции, v_{ij} — стехиометрический коэффициент при i -м веществе в химическом уравнении j -й реакции, то глубину протекания каждой из них можно охарактеризовать своим значением ξ_j . Изменение количества i -го реагента по аналогии с формулой (11.5) можно записать так

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j. \quad (11.6)$$

Формула (11.6) очень удобна при расчетах состояния сложных химических систем со многими реакциями. С ее помощью легко учитывать, что одно и то же вещество в одних реакциях может быть реагентом, а в других — продуктом.

11.2. СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ

Химические реакции применяются не только для получения конечных продуктов. Очень часто важно знать, какое количество теплоты можно получить, сжигая тот или иной вид топлива, какое количество работы может быть получено при протекании различных химических реакций. Громадное значение имеет и предварительное решение вопроса о принципиальной возможности протекания той или иной реакции. Все это можно сделать, проведя специальные расчеты на основе знания термодинамических параметров веществ, участвующих в химическом процессе. Так как химические превращения весьма разнообразны, а в реакциях могут участвовать более 100 химических элементов, то возникает проблема выбора начала отсчета термодинамических величин. С этой целью в термодинамике широко применяют понятия *стандартных состояний* и *стандартных условий*.

Важной особенностью химических реакций является то, что по ходу реакции различные химические элементы друг в друга не превращаются. Это означает, что для задания начала отсчета термодинамических величин можно взять все химические элементы в стандартных состояниях, *совершенно одинаковых* как по отношению к исходным веществам, так и по отношению к продуктам реакции.

В предыдущем разделе было показано, что значения энергетических параметров химических процессов в общем случае зависят от пути реакции. Таковы, например, теплота процесса или работа процесса. Но тем не менее, существуют условия, когда теплота и работа

процесса однозначно определены заданием конечного и исходного состояний. При этом *процессы должны происходить при постоянном объеме или давлении. Температура системы в конце процесса должна совпадать с температурой в начале процесса.* В таких случаях схема проведения термодинамических расчетов выглядит особенно просто, как это следует из рис. 11.1.

Изменение термодинамического параметра в реакции

исходные вещества → конечные вещества

равно разности соответствующих параметров образования конечных и исходных веществ. Например, изменение энтальпии в реакции равно

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{кон}} - \Delta_f H^\circ_{\text{исх}}.$$

Аналогичным образом рассчитывается изменение в реакции и остальных величин. Для энтропии используют абсолютные значения веществ

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_f S^\circ_{\text{кон}} - \Delta_f S^\circ_{\text{исх}}.$$

Обозначение термодинамических величин на рис. 11.1 снабжено дополнительными индексами. Индекс «о» указывает, что рассматриваемая величина характеризует стандартное состояние вещества.

Индекс «г» происходит от английского слова *reaction* и будет широко использоваться в дальнейшем для характеристики величин, изменяющихся в реакциях. Индекс «f» (*formation*) свидетельствует об изменении рассматриваемой величины в реакции образования соединения из простых веществ. Однако использование индекса «г» (или «f») имеет и другую важную функцию: изменение какой-либо термодинамической величины, записанное в виде $\Delta_r M$, характеризует



Рис. 11.1. Схема расчета термодинамических параметров химических реакций

скорость изменения M в реакции с изменением ξ на единицу для очень большой системы, когда изменения не сказываются на свойствах системы. Иначе говоря, величины с индексом «г» (или «f») характеризуют дифференциальные свойства системы:

$$\Delta_r M = \partial M / \partial \xi$$

и, например,

$$\Delta_r G = \partial G / \partial \xi$$

при сохранении параметров системы неизменными (за исключением величины ξ). Итак, ΔM — это изменение величины M , а $\Delta_r M$ — скорость изменения величины M с глубиной реакции. Величина $\Delta_r M$ характеризует тангенс угла наклона кривой зависимости M от ξ .

Необходимые для расчетов значения берут непосредственно из термодинамических таблиц, которые созданы на основе экспериментальных и теоретических данных.

В качестве единого нуля отсчета в настоящее время используют совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С. Например, углерод берут в виде графита, бром — в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова. Для фосфора за базисное вещество принимают белый фосфор (соединение P_4), а для олова — белое олово (β -олово), так как эти вещества более доступны. Выбранная совокупность простых веществ образует базис для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество, входящее в базис, является базисным веществом.

Для выполнения термодинамических расчетов используют параметры вещества в **стандартных состояниях**, которые в соответствии с рекомендацией ИЮПАК (для использования с 1982 г.) выбраны следующим образом [1]:

1. Температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы:

$$T = T_{\text{сист}}$$

2. Давление над веществом в стандартном состоянии или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (p^0) равно 1 бар:

$$p = p^0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па.}$$

До 1982 г. в качестве давления в стандартном состоянии использовали давление в одну атмосферу (1 атм = 101325 Па). Несмотря на то что возможные различия в справочных данных невелики, реко-

мендуется тем не менее обращать внимание на систему использованных единиц для давления в стандартном состоянии.

3. Для газообразных веществ в качестве стандартных состояний выбирают гипотетические состояния в виде идеальных газов.

4. Для жидких и твердых веществ берут реальные состояния при $p^\circ = 1$ бар и температуре T .

5. Иногда в рассмотрение вводят гипотетические состояния вещества, например, воды в виде газа при давлении 1 бар и температуре ниже 100°C или в виде льда при 25°C .

6. Термодинамические величины, характеризующие вещества в стандартных состояниях, называют **стандартными**.

Говорят, что вещества в стандартных состояниях при температуре $T^\circ = 298,15$ К находятся при стандартных условиях. Обратим внимание, что не нужно путать стандартные состояния и стандартные условия: *стандартные состояния возможны при любой температуре, стандартные условия относятся только к температуре 25°C .*

Необходимо отметить, что на практике иногда применяют и другие стандартные состояния, если это представляется более удобным. Для твердых и жидких веществ зачастую используют представление о стандартном состоянии при любых давлениях, а не только при $p^\circ = 1$ бар. Для обозначения стандартных величин, относящихся к таким стандартным условиям, будем использовать верхний индекс «*» (например, ΔH^*).

Для смесей и растворов в качестве стандартного используют состояние идеальной смеси или раствора с концентрацией вещества, равной единице (молярности или моляльности).

Иногда в качестве стандартных состояний выбирают состояния с $T = T(\text{системы})$ и $V = V^\circ = 1$ л.

11.3. СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Под **стандартной энтальпией** $\Delta_f H^\circ(A, T)$ и **стандартной функцией Гиббса** $\Delta_f G^\circ(A, T)$ образования вещества A обычно понимают изменение энтальпии и функции Гиббса в реакции

$$\sum_k \nu_k B_k = A,$$

где базисные вещества B_k и вещество A находятся в стандартных состояниях.

Для ряда термодинамических величин невозможно использовать абсолютные значения, так как для них не существует абсолютных нулей отсчета. Можно говорить только об изменениях соответству-

ющих функций. Именно поэтому в химической термодинамике используют символ Δ , который указывает на изменение функции. Но для энтропии обычно используют абсолютное значение, так как для энтропии существует начало отсчета. Дело в том, что при абсолютном нуле большинство веществ находится в кристаллической форме. Все степени свободы у молекул выморожены, и какие-либо возбуждения отсутствуют. Ориентация молекул в пространстве в кристаллической структуре задана единственным образом. Поэтому число возможных состояний равно единице и, следовательно, энтропия системы равна нулю. Стандартное значение энтропии вещества A обычно обозначают как $S^\circ(A, T)$.

Из схемы, приведенной на рис. 11.1, следует, что результат расчета термодинамических параметров реакции не зависит от конкретных значений термодинамических параметров базисных веществ. Поэтому для базисных веществ в стандартных состояниях при любых температурах принимают

$$\Delta_f H^\circ(T) = 0 \text{ кДж/моль и } \Delta_f G^\circ(T) = 0 \text{ кДж/моль.}$$

Такой подход удобен в теоретических рассуждениях, но практические расчеты затруднены, так как это требует создания термодинамических таблиц для всех остальных веществ со значениями $\Delta_f H^\circ(A)$ и $\Delta_f G^\circ(A)$ при всевозможных температурах. Поэтому было решено создать термодинамические таблицы для различных веществ только при стандартных условиях, а при других температурах величины $\Delta_f H^\circ(A)$ и $\Delta_f G^\circ(A)$ рассчитываются на основе данных о значениях $\Delta_f H^\circ(298)$, $\Delta_f G^\circ(298)$, абсолютных значений энтропии $S^\circ(298)$ и табулированных значений теплоемкости $C_p^\circ(T)$ при стандартном давлении $p^\circ = 1$ бар. Величины $\Delta_f H^\circ(298)$, $\Delta_f G^\circ(298)$ и $S^\circ(298)$ часто записывают и так: $\Delta_f H_{298}^\circ$, $\Delta_f G_{298}^\circ$, S_{298}° соответственно.

Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

$$C_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + c'/T^2. \quad (11.7)$$

Коэффициенты a , b , c и c' приведены в справочниках.

Нужно отметить, что стандартные значения термодинамических параметров образования веществ при температурах, отличных от 298,15 К, используют крайне редко. Гораздо чаще необходимо знать изменения термодинамических параметров в различных реакциях. (Заметим, что на процесс образования вещества в стандартном состоянии также можно смотреть как на химическую реакцию.) Поэтому мы сейчас рассмотрим процедуру проведения термодинамических расчетов для химических реакций.

11.4. ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Рассмотрим произвольную химическую реакцию, которую запишем в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Стехиометрические коэффициенты имеют знак «+» при продуктах реакции и знак «-» при исходных веществах.

Стандартное изменение энтальпии в реакции $\Delta_r H^\circ(T)$ рассчитаем по уравнению

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(T') dT' \quad (11.8)$$

где

$$\Delta_r H^\circ(T^\circ) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i, T^\circ). \quad (11.9)$$

Величина $\Delta_r H^\circ(T^\circ)$ представляет собой стандартное изменение энтальпии в реакции при стандартных условиях. Для ее расчета в справочниках находят стандартные энтальпии образования всех реагентов при 25°C и суммируют найденные значения с учетом знака и величины соответствующего стехиометрического коэффициента. Аналогичным образом поступают и при расчете других термодинамических величин.

Второе слагаемое в виде интеграла в правой части (11.8) учитывает изменение энтальпии с температурой. Величина $\Delta_r C_p^\circ(T)$ представляет собой стандартное изменение теплоемкости в реакции:

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_p^\circ(A_i, T). \quad (11.10)$$

Стандартное изменение энтропии в реакции рассчитываем с помощью аналогичной процедуры

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(T') / T' dT', \quad (11.11)$$

где

$$\Delta_r S^\circ(T^\circ) = \sum_i \nu_i S^\circ(A_i, T^\circ). \quad (11.12)$$

Стандартное изменение функции Гиббса в реакции находят по уравнению

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T). \quad (11.13)$$

Если температура протекания реакции не сильно отличается от 298,15 К, для термодинамических параметров реакции можно использовать приближенные значения, пренебрегая изменением теплоемкости с температурой. Тогда для $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$ получим

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \Delta_r C_p^\circ(T^\circ)(T - T^\circ), \quad (11.14)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) + \Delta_r C_p^\circ(T^\circ) \ln(T/T^\circ). \quad (11.15)$$

11.5. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ И ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ В ГАЗЕ

Химические реакции изучаются как при постоянном давлении, так и при постоянном объеме. Тепловыделение в этих случаях может оказаться различным. Установим связь между теплотами q_V и q_p для газофазных реакций с участием идеальных газов, протекающих при постоянных объеме и давлении при участии в превращениях идеальных газов.

Если реакция происходит при постоянном давлении и если в реакции увеличивается число частиц, то тогда система в условиях постоянного давления расширяется и выделяющаяся теплота частично затрачивается на расширение. Следовательно, количество теплоты, которое может поступить во внешнюю среду, меньше по сравнению с ситуацией, в которой реакция происходила бы при постоянном объеме. Учитывая, что теплота, выделяющаяся во внешнюю среду, и теплота реакции имеют различные знаки, легко написать

$$-q_p = -q_V - \Delta\nu RT \quad (11.16)$$

или

$$q_p = q_V + \Delta\nu RT, \quad (11.17)$$

где $\Delta\nu$ — стандартное изменение числа молей всех газообразных веществ, участвующих в реакции. Это изменение равно сумме стехиометрических коэффициентов реакции при газообразных веществах:

$$\Delta\nu = \sum_{i, \text{газ}} \nu_i. \quad (11.18)$$

Величины q_p и q_V — теплоты реакции при постоянных давлении и объеме соответственно.

11.6. ЗАКОН ГЕССА

Величины энтальпий образования веществ, энергий связей и др. можно рассчитать, измеряя тепловые эффекты в химических реакциях. В общем случае теплота процесса будет зависеть от пути перехода системы в конечное состояние. Поэтому на практике используют такие условия, когда величина q не зависит от пути. Как было показано в гл. 10, величина q не зависит от пути процесса при условиях $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$.

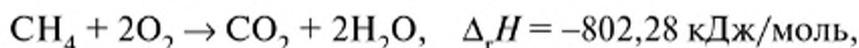
$$\delta q_V = dU, \quad \delta q_p = dH. \quad (11.19)$$

Следовательно, *тепловой эффект химической реакции при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$ не зависит от пути реакции и определяется только природой и количеством начальных и конечных веществ*. Это является формулировкой **закона Гесса** (1836) [2]. Абсолютное значение теплового эффекта зависит, конечно, от температуры и давления в системе.

Закон Гесса играет важную роль при анализе путей химических превращений и является основным законом термохимии (раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций). С помощью закона Гесса можно рассчитать теплоты процессов, проводя их разнообразными путями и используя даже гипотетические состояния или вещества.

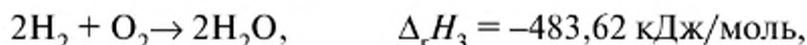
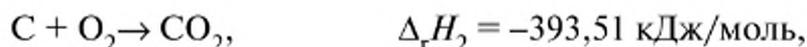
Необходимо отметить, что в термохимии под теплотой процесса часто понимают не изменение энтальпии (функции состояния), а величину тепловыделения Q , которая имеет знак, противоположный знаку изменения энтальпии. Например, теплота сгорания положительна, в то время как изменение энтальпии в процессе сгорания отрицательно. Таким же образом дело обстоит и с теплотой адсорбции.

Рассмотрим в качестве иллюстративного примера применимости закона Гесса окисление метана до CO_2 и H_2O при 298,15 К:



где $\Delta_r H$ — изменение энтальпии в этой реакции.

Такие же конечные продукты можно получить из начальных и в такой последовательности процессов:



что в сумме соответствует процессу окисления метана. В обоих случаях изменение энтальпии одинаково

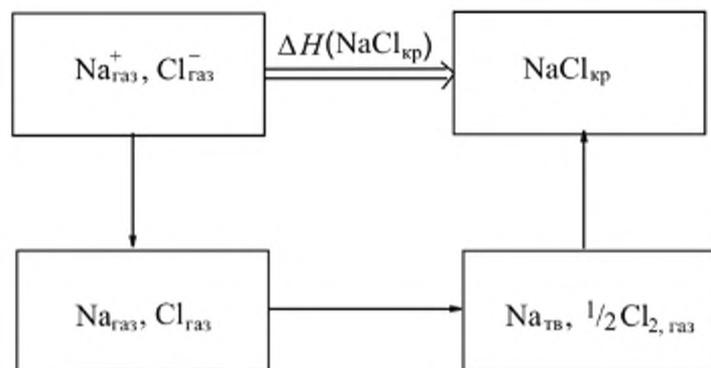


Рис. 11.2. Цикл Борна — Хабера

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = -802,28 \text{ кДж/моль.}$$

В качестве другого примера применения закона Гесса рассмотрим энтальпию образования кристаллической решетки NaCl, $\Delta H(\text{NaCl}_{\text{кр}})$ из свободных газофазных ионов (энергия кристаллической решетки). На рис. 11.3 приведена схема расчета энергии кристаллической решетки на основе экспериментально определяемых величин (цикл Борна — Хабера):

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{NaCl}_{\text{кр}}) &= \Delta H(\text{ионизации Cl}^-) - \Delta H(\text{ионизации Na}) - \\ &- \Delta H(\text{испарения Na}_{\text{тв}}) - \frac{1}{2} \Delta H(\text{диссоциации Cl}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{\text{кр}}) = \\ &= 349 - 495,9 - 25,86 - 121,34 - 411,12 = -705,22 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Закон Гесса можно использовать для расчета не только энтальпий, но и других функций состояния самых разнообразных стехиометрических реакций. При этом необходимо иметь в виду следующее:

1) общее количество любого из химических элементов, входящих в структуры химических соединений, сохраняется в ходе реакции;



Рис. 11.3. Расчет тепловых эффектов по закону Гесса

2) тепловой эффект реакции можно рассчитать, если провести мысленно реакции с начальными и конечными веществами до одних и тех же продуктов различными путями (см. рис. 11.3).

В соответствии с приведенным выше правилом знаков из этой схемы следует, что

$$\Delta_r H = \Delta H_{\text{кон}} - \Delta H_{\text{нач}}. \quad (11.20)$$

Если продукты, полученные в реакциях с участием начальных или конечных веществ, представляют собой:

а) простые вещества, то величины $\Delta H_{\text{нач}}$ и $\Delta H_{\text{кон}}$ представляют собой теплоты образования;

б) продукты сгорания, то величины $\Delta H_{\text{нач}}$ и $\Delta H_{\text{кон}}$ представляют собой энтальпии процессов сгорания;

в) атомы, то величины $\Delta H_{\text{нач}}$ и $\Delta H_{\text{кон}}$ представляют собой энергии связей с обратным знаком;

г) молекулы растворенного вещества или ионы в растворах, то величины $\Delta H_{\text{нач}}$ и $\Delta H_{\text{кон}}$ представляют собой теплоты растворения.

Изложенный в этом разделе метод расчета термодинамических величин называется **методом химических циклов**. Метод циклов очень полезен, так как часто позволяет простым образом получать необходимую информацию без проведения экспериментов.

11.7. НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

В гл. 9, посвященной энтропии, установлено, что критерием протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе является возрастание энтропии. На практике изолированные системы встречаются не часто. Здесь следует сделать одно замечание. Если ограничиться нашей планетой, то она представляет собой достаточно хорошо изолированную систему, и большинство процессов на планете можно рассматривать как протекающими в изолированной системе. Поэтому самопроизвольные процессы идут в сторону возрастания энтропии всей планеты, и именно возрастанием энтропии планеты и характеризуются все самопроизвольные процессы на Земле. Можно, конечно, использовать принцип возрастания энтропии Земли в качестве критерия направленности конкретного рассматриваемого процесса. Однако это очень неудобно, так как придется учитывать энтропию планеты в целом.

На практике чаще имеют дело с закрытыми системами. При анализе самопроизвольных процессов в закрытых системах также можно применить принцип возрастания энтропии.

Рассмотрим реакцию, протекающую в закрытой системе. Закрытая система представляет собой реактор, окруженный термостатом.

Будем полагать, что вся система «реактор + термостат» отделена от окружающей среды изолирующей оболочкой. Как известно, энтропия любой изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса может только расти. В рассматриваемом случае энтропия представляет собой сумму двух слагаемых — энтропии реакционной системы внутри реактора (S_1) и энтропии термостата (S_2). Тогда для изменения энтропии системы в целом можно записать

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0. \quad (11.21)$$

Предположим, что реакция протекает в условиях постоянного давления и постоянной температуры с выделением теплоты. Постоянство температуры реактора поддерживается хорошей теплопроводностью стенок реактора и большой тепловой емкостью термостата. Тогда теплота, выделяемая в ходе реакции ($-\Delta H_1$), поступает из реактора к термостату и

$$\Delta S_2 = q_2/T = -\Delta H_1/T. \quad (11.22)$$

Подставляя величину ΔS_2 в предыдущее уравнение, получаем

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_1 - \Delta H_1/T = -\Delta G_1/T \geq 0. \quad (11.23)$$

Таким образом, применяя к закрытой системе вместе с термостатом общий принцип возрастания энтропии в изолированной системе при протекания в ней необратимого процесса, получаем простой критерий, который определяет протекание необратимого процесс в закрытой системе (нижний индекс 1 опущен для общности):

$$\Delta G \leq 0. \quad (11.24)$$

В равновесии функция Гиббса закрытой системы достигает минимума, в котором

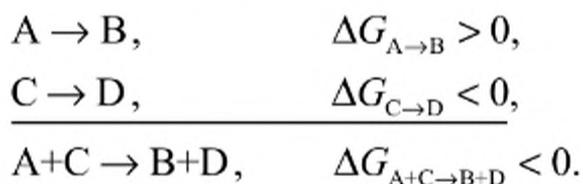
$$\Delta G = 0. \quad (11.25)$$

Выражение (11.25) представляет собой условие равновесия любых закрытых термодинамических систем. Отметим, что стремление системы к равновесию, описываемое уравнением типа (11.24), нельзя объяснять через существование некоей «движущей силы». Никаких «движущих сил», аналогичных силам в механике Ньютона, в химических процессах не существует. Химическая система вместе с окружением стремится занять наиболее вероятное состояние из всех возможных, что математически и описывает энтропия полной системы, стремящаяся к максимуму. Таким образом, изотермическое изменение функции Гиббса для закрытой системы, взятое с обратным знаком и поделенное на температуру ($-\Delta G/T$) — выражение (10.47), представляет собой изменение энтропии полной изолированной

системы («термодинамическая система + окружение»), в качестве которой может рассматриваться созданная человеком изолированная система («закрытая система + термостат»), «закрытая система + планета Земля» или «закрытая система + вся Вселенная». Заметим, что во всех обратимых процессах, протекающих при постоянных значениях T и p , изменение фундаментальных функций и энтропии системы вместе с окружением равно нулю на любой стадии процесса.

Итак, в закрытой системе самопроизвольное протекание химического процесса при постоянных значениях температуры и давления, *обязательно сопровождается уменьшением функции Гиббса*. Реакции, характеризующиеся возрастанием функции Гиббса, самопроизвольно не происходят. Если процесс сопровождается возрастанием функции Гиббса, то его можно осуществить, в большинстве случаев, с совершением работы. Действительно, проведем процесс обратимым путем, но в обратном направлении с уменьшением функции Гиббса. В этом случае будет произведена работа в окружающей среде, которая может быть запасена в виде потенциальной энергии. Если теперь попытаться провести процесс в исходном направлении с возрастанием функции Гиббса, то в обратимом процессе необходимо будет использовать запасенную потенциальную энергию. Следовательно, без совершения работы обратимый процесс, происходящий с возрастанием функции Гиббса, осуществить невозможно.

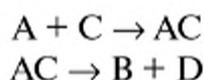
Тем не менее, можно провести реакцию, в которой происходит возрастание функции Гиббса, и без совершения работы. Но тогда необходимо обеспечить сопряжение невыгодной реакции ($\Delta G > 0$) с выгодной ($\Delta G < 0$), но так, чтобы суммарное изменение функции Гиббса было бы отрицательным:



Такие процессы очень часто встречаются в биохимических системах, в которых в роли энергодонорной реакции участвует реакция гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Благодаря сопряжению протекают многие химические и биохимические реакции. Тем не менее, механизм этого сопряжения не столь прост, как это могло бы следовать из вышеприведенной схемы. Отметим, что реакции, в которых участвуют реагенты А и С, независимы. Поэтому протекание реакции $C \rightarrow D$ никак не может повлиять на реакцию $A \rightarrow B$. Иногда можно встретить утверждение, что такое сопряжение способно увеличить константы равновесия невыгодных реакций и увеличивать выход продуктов в невыгодных реакциях. Действи-

тельно, сложив формально одну реакцию $A \rightarrow B$ с некоторым числом (n) реакций $C \rightarrow D$ можно получить сколь угодно большую по величине константу равновесия реакции $A + nC \rightarrow B + nD$. Однако равновесное состояние системы не может зависеть от формы записи химических уравнений, несмотря на суммарное отрицательное изменение функции Гиббса. Поэтому, в сложных системах величины констант равновесия в большинстве случаев не позволяют без проведения расчетов судить о равновесном состоянии. Необходимо иметь в виду, что константы равновесия определяются только структурой участвующих в реакции веществ, и они не зависят от присутствия или реакций других соединений. Простое сложение реакций, несмотря на значительное увеличение констант равновесия, не приводит к увеличению выхода продуктов в равновесной ситуации [3].

Положение спасает участие в процессе промежуточных продуктов, например,



Но участие промежуточных продуктов не меняет равновесный состав и выход продукта B (предполагается, что равновесное количество промежуточного продукта AC мало). Увеличение количества продукта B можно ожидать только на начальных стадиях процесса, далеких от равновесного состояния благодаря достаточно быстрым реакциям с участием промежуточных продуктов [3].

Литература

1. *Степин Б.Д.* Применение международной системы единиц физических величин в химии. — М.: Высшая школа, 1990.
2. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975.
3. *N. Bazhin.* The Essence of ATP Coupling. International Scholarly Research Network, ISRN Biochemistry, v. 2012, Article ID 827604, doi:10.5402/2012/827604

ГЛАВА 12

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАБОТА И ТЕПЛОТА

В этом разделе будут рассмотрены основные положения теории химического равновесия, основанные на законах химической термодинамики.

12.1. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Важнейшее понятие, используемое при количественном описании всевозможных термодинамических процессов, — это химический потенциал вещества [1–3]. Химический потенциал характеризует индивидуальное вещество, находящееся в термодинамической системе. Это понятие лежит в основе описания процессов термодинамического равновесия в разнообразных системах.

Термодинамическая система может представлять собой многокомпонентные смеси различных веществ, находящиеся в разнообразных фазах. Для большей наглядности и простоты изложения сначала введем понятие химического потенциала вещества на примере однофазной (газофазной) равновесной системы реагирующих идеальных веществ, а затем обобщим это понятие на произвольные термодинамические системы.

Для описания термодинамических систем наиболее часто используется функция Гиббса. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что функцию Гиббса обычно выражают через переменные T и p , которые являются **интенсивными переменными**, т.е. не изменяющимися при пропорциональном изменении размеров системы и количеств находящихся в ней веществ. С другой стороны, функция Гиббса — функция состояния. Поэтому ее изменение не зависит от пути, а определяется только начальным и конечным состоянием. Эти свойства функции Гиббса очень удобны для введения понятия химического потенциала.

Рассмотрим реакцию



которая находится в равновесии при некоторой температуре T и постоянном давлении p . Будем считать, что рассматриваемая система очень велика. Так как в равновесии изменение функции Гиббса равно нулю (рис. 12.1), то изменение функции Гиббса при введении исходных реагентов в стехиометрических количествах в систему в количе-



Рис. 12.1. Диаграмма изменения функции Гиббса в химическом равновесии (ст. сост. — стандартное состояние)

стве ν_i моль равно изменению функции Гиббса при аналогичном введении стехиометрических количеств продуктов B_j , если функция Гиббса отсчитывается от единого нуля как для веществ A_i , так и для веществ B_j . В качестве единого нуля возьмем базисные простые вещества при температуре реакционной системы, равной T .

В этом случае изменение функции Гиббса при введении любого (i -го) вещества в систему будет складываться из изменения функции Гиббса при образовании этого вещества в стандартном состоянии из простых базисных веществ $\Delta_f G^\circ(A_i)$ и изменения функции Гиббса по переносу этого вещества из стандартного состояния в систему $\Delta_{tr} G(A_i)$. Таким образом, можно написать

$$\sum_i \nu_i [\Delta_f G^\circ(A_i) + \Delta_{tr} G(A_i)] = \sum_j \nu_j [\Delta_f G^\circ(B_j) + \Delta_{tr} G(B_j)]. \quad (12.2)$$

Величины в квадратных скобках носят название химических потенциалов соответствующих веществ i и обозначаются μ_i :

$$\mu_i = \Delta_f G^\circ(A_i) + \Delta_{tr} G(A_i). \quad (12.3)$$

Из последнего выражения следует, что под **химическим потенциалом i -го вещества** понимают сумму изменений функции Гиббса по образованию этого вещества в стандартном состоянии из простых базисных веществ и по его переносу из стандартного состояния в систему.

Химический потенциал также характеризует дифференциальные свойства системы. По аналогии с $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$ можно заключить, что

$$\mu_i(A_i) = \frac{\partial G}{\partial n(A_i)}.$$

Температуры системы, простых базисных веществ и веществ A_i и B_j в стандартных состояниях одинаковы. Давление паров всех базисных веществ и веществ A_i и B_j в стандартных состояниях при температуре T предполагается равным 1 бар. Это означает, что величины $\Delta_f G^\circ(A_i)$ зависят только от температуры. Заметим, что химический потенциал можно рассчитывать, стартуя с различных состояний разнообразных веществ, а не только со стандартного состояния базисных веществ. Наш выбор стандартного базиса в качестве начала отсчета при расчете химического потенциала обусловлен наибольшим применением этого подхода в химических работах.

Величине химического потенциала можно дать простую интерпретацию. Для его расчета мы используем изменение функции Гиббса при переносе некоторой порции вещества при условии, что температура и давление как в стандартных состояниях, так и в реакционной системе постоянны. (Это требование не распространяется на давления, изменяющиеся при транспортировке веществ из стандартных состояний в реактор.) Поэтому величина химического потенциала *численно* равна полезной работе, которую необходимо совершить (получить), чтобы *в равновесных процессах* приготовить рассматриваемое вещество в стандартном состоянии и ввести его затем в систему.

Итак, условие химического равновесия можно охарактеризовать простым термодинамическим соотношением

$$\sum_i \nu_i \mu_i(A_i) = \sum_j \nu_j \mu_j(B_j). \quad (12.4)$$

Вместо последней записи нередко используют более краткое выражение

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (12.5)$$

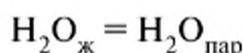
Индекс i нумерует в последнем уравнении все вещества, участвующие в реакции, — и продукты, и исходные реагенты, но при этом нужно соблюдать правило знаков: *коэффициенты ν_i положительны при величинах, характеризующих продукты реакции и отрицательны при величинах, характеризующих исходные реагенты.*

Полученные равенства чрезвычайно важны. Именно на них строится количественное описание равновесных химических процессов. В частности, последнее равенство можно сформулировать так: *в равновесии стехиометрическая сумма химических потенциалов, участников химического или фазового превращения, равна нулю.*

При введении понятия химического потенциала мы рассматривали химическую реакцию. В результате получили выражение для химического потенциала в форме (12.3). Эта форма является достаточно общей, поскольку в ней не содержится информации о том, протекает ли химический процесс или нет. Последнее означает, что можно сделать обобщающий вывод: *химический потенциал в форме (12.3) можно ввести для самых разнообразных систем безотносительно к тому, происходят в системе химические реакции или нет.* Например, химический потенциал можно написать для каждого из веществ не реагирующей газообразной смеси водорода и метана.

Уравнение (12.3) можно применять для описания равновесия не только в системах с химическими превращениями, но и в системах с самыми разнообразными физико-химическими процессами, например, фазовыми переходами.

Рассмотрим в качестве примера процесс испарения жидкой воды. Равновесное состояние системы можно записать так



При переходе к химическим потенциалам воды получаем математическое уравнение для описания равновесия в системе «вода — водяной пар»

$$\mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = \mu(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) \quad (12.6)$$

12.2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

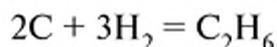
Величина $\Delta_f G^\circ(A_i)$ представляет собой изменение функции Гиббса при образовании одного моля вещества A_i в стандартном состоянии из простых веществ (B_j), взятых также в стандартном состоянии

$$\sum_j \nu_j B_j = A_i, \quad \Delta_f G_i^\circ(A_i). \quad (12.7)$$

Последнюю величину принято обозначать через

$$\mu_i^\circ(T) \equiv \mu_i^\circ \equiv \Delta_f G_i^\circ(A_i). \quad (12.8)$$

Например, стандартное значение функции Гиббса образования этана соответствует изменению функции Гиббса в реакции



где все три вещества берутся в стандартных состояниях при температуре эксперимента, равной T . Заметим, что расчет величин $\mu_i^\circ(A_i, T)$ уже рассматривали в пп. 11.3.

Следующий этап — это введение вещества, находящегося в стандартных условиях, в реакционную систему с заданными парциальными давлениями реагентов и продуктов. Рассмотрим сначала газовую фазу. Все газы и их смеси полагаем идеальными.

Для введения газа A_i в реакционную систему сделаем следующие операции. Сначала один моль газа A_i сожмем (или расширим) от стандартного давления p° до его парциального давления в системе, равного p_i , в равновесном процессе с совершением работы. При этом изменение функции Гиббса будет равно

$$\Delta G = \int_{p^\circ}^{p_i} V dp = RT \ln(p_i / p^\circ). \quad (12.9)$$

Отметим, что изменение функции Гиббса рассматриваемого газа, как и любой другой функции состояния, не зависит от характера процесса — равновесный процесс или нет. Например, получить газ с давлением $p_i < p^\circ$ можно и при расширении в вакуум в неравновесном процессе без совершения работы. Но мы используем равновесные процессы, так как в этом случае можно легко найти изменение функции Гиббса.

Затем с помощью поршня (рис. 12.2) введем газ A_i в систему через полупроницаемую перегородку, пропускающую только газ A_i . Поршень с правой стороны будет при этом смещаться вправо для сохранения полного давления в системе. Поскольку работа, затрачиваемая на введение в систему газа A_i и равная $+RT$, равна работе системы, производимой при ее расширении, $-RT$, то значение функции Гиббса при этой операции меняться не будет. Таким образом, химический потенциал (μ_i) газа A_i в рассматриваемой системе равен



Рис. 12.2. Введение газа A_i в реакционную систему с сохранением парциального давления

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p^\circ). \quad (12.10)$$

Очень часто величину стандартного давления $p^\circ = 1$ бар при записи выражения для химического потенциала по умолчанию опускают и пишут

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (12.11)$$

что, как мы видим, не означает, что под знаком логарифма стоит размерная величина.

Рассмотрим теперь ситуацию с конденсированным (твердым или жидким) веществом A_i . Будем считать, что изменение функции Гиббса в процессе образования вещества A_i нам известно. Рассмотрим процедуру ввода моля вещества A_i в систему. В этом случае давление над веществом A_i в стандартном состоянии равно $p^\circ = 1$ бар, в то время как в системе оно равно другой величине — p . Для определенности будем считать, что в системе находится газовая смесь. Чтобы процесс введения конденсированного вещества протекал обратимым путем, изменим *изотермически и равновесно* сначала давление над веществом A_i от p° до p . Это можно сделать, например, с помощью очень малого количества газовой смеси того же состава, что и в системе. При этом полагаем, что мольный объем (\bar{V}_i) твердого (жидкого) вещества не зависит от давления. Функция Гиббса изменится при этом в соответствии с (10.39) на величину

$$\Delta G_i = \bar{V}_i(p - p^\circ).$$

Затем с помощью шлюза введем рассматриваемое вещество в систему, сохраняя неизменным и одинаковым давление над конденсированным телом и в системе. При этом общий объем системы и конденсированного тела не изменятся, поэтому значение функции Гиббса также не изменится. Таким образом, химический потенциал вещества A_i в конденсированном состоянии равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \bar{V}_i(p - p^\circ). \quad (12.12)$$

Заметим, что если давление в системе невелико, например, менее 100 бар, то вторым слагаемым можно пренебречь и считать, что независимо от давления химический потенциал конденсированного вещества равен μ_i° .

Величину $\bar{V}_i(p - p^\circ)$ из соображений математического удобства обычно формально записывают в виде

$$\bar{V}_i(p - p^\circ) = RT \ln a_i, \quad (12.13)$$

где величина a_i — **активность** конденсированного вещества A_i . Очевидно, что

$$a_i = \exp[\bar{V}_i(p - p^0) / RT]. \quad (12.14)$$

С учетом (12.13) для химического потенциала конденсированного тела можно написать

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (12.15)$$

Если давление невелико и зависимостью химического потенциала от давления можно пренебречь, то

$$a_i \approx 1. \quad (12.16)$$

При расчете химического потенциала необходимо обращать внимание на то, чтобы после операции введения рассматриваемого вещества в систему давление и температура во всех частях системы оставались бы неизменными. Изменение давления в ходе операции введения является допустимым.

12.3. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим газофазную химическую реакцию

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

находящуюся в состоянии равновесия. Для описания равновесной ситуации воспользуемся общим условием (12.5), которому должно удовлетворять любое равновесное состояние. Подставив в него выражение (12.10) для химического потенциала отдельных веществ, получим

$$\sum_i [\nu_i \mu_i^0 + \nu_i RT \ln(p_i / p^0)] = 0.$$

Преобразуя последнее уравнение, найдем, что состояние равновесия описывается соотношением

$$\prod_i (p_i / p^0)^{\nu_i} = \exp[-\sum_i \nu_i \mu_i^0 / (RT)], \quad (12.17)$$

где знак \prod_i указывает на произведение членов, стоящих под знаком:

$$\prod_i X_i = X_1 X_2 \dots X_n.$$

Существенно, что в уравнении (12.17) слева стоит величина, зависящая только от парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, а справа — величина, зависящая только от температуры, но не зависящая ни от полного давления в системе, ни от парциальных

давлений отдельных веществ. Поэтому значение как правой, так и левой части уравнения (12.17) равно некоторой константе, зависящей только от температуры и не зависящей от условий проведения реакции при заданной температуре. Это — **константа равновесия химической реакции**, для которой вводят обозначение $K_p(T)$ или просто K_p

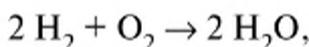
$$K_p = \prod_i (p_i / p^\circ)^{\nu_i} = \exp[-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / (RT)]. \quad (12.18)$$

Обычно величину p° при записи выражения (12.18) опускают, получая

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (12.19)$$

Уравнение (12.19) называют также **законом действующих масс**: произведение парциальных давлений веществ реагирующей системы, взятых в степени, соответствующей их стехиометрическому коэффициенту в уравнении химической реакции, является величиной постоянной и зависящей только от температуры.

Закону действующих масс можно дать простую качественную интерпретацию. Рассмотрим, например, реакцию



протекающую в газовой фазе. Примем для простоты, что диаметр молекул водорода и кислорода равен 3 А. Для протекания реакции необходимо разместить в одном маленьком кубике две молекулы водорода и одну молекулу кислорода. Объем этого кубика примерно равен сумме объемов всех трех молекул — 100 \AA^3 . Обозначим этот объем через V_M . Если концентрация какого-либо газа равна C моль/л, то это означает, что в одном литре находится $6 \cdot 10^{23} \cdot C$ молекул газа. Вероятность встретить одну молекулу водорода в рассматриваемом кубике равна $(V_M/1\text{л}) \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot C$. Если давление водорода составляет 1 бар, то вероятность обнаружения молекулы водорода в объеме V_M составляет примерно 10^{-3} , что представляет собой довольно малую величину. Эта вероятность пропорциональна давлению водорода $p(\text{H}_2)$. Таким образом, заключаем, что вероятность встречи двух молекул водорода и одной молекулы кислорода в объеме V_M пропорциональна произведению: $p(\text{H}_2) \cdot p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2) = p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)$. Последнее выражение повторяет закон действующих масс. Таким образом, закону действующих масс можно дать простую вероятностную интерпретацию.

Значение K_p можно рассчитать, зная термодинамические параметры исходных и конечных веществ. Величину $\sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}$ называют **стандартным изменением функции Гиббса в химической реакции** и обозначают $\Delta_r G^{\circ}$,

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}. \quad (12.20)$$

Заметим, что индекс «о» при записи $\Delta_r G^{\circ}$ и других величин *очень важен*, так как он позволяет сразу определить, что речь идет о стандартных изменениях рассматриваемых величин. С учетом (12.18) константу равновесия и ее логарифм записывают так:

$$K_p = \exp(-\Delta_r G^{\circ}/RT) = \exp[-\Delta_r H^{\circ}(T) + T\Delta_r S^{\circ}(T)]/RT, \quad (12.21)$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^{\circ}/RT = [-\Delta_r H^{\circ}(T) + T\Delta_r S^{\circ}(T)]/RT. \quad (12.22)$$

Величину $\Delta_r G^{\circ}$ вычисляем с помощью формул (12.20), (11.8÷11.15). Величина $\Delta_r G^{\circ}$ численно равна разности работ, затраченных на создание продуктов и реагентов в стандартных состояниях из простых базисных веществ, но это отнюдь не означает, что и работа получена за счет изменения $\Delta_r G^{\circ}$.

Как следует из выражения (12.21), константа равновесия K_p зависит как от стандартного изменения энтальпии в реакции $\Delta_r H^{\circ}(T)$, так и от стандартного изменения энтропии $\Delta_r S^{\circ}(T)$. Заметим, что при прочих равных условиях, чем больше изменение $\Delta_r H^{\circ}(T)$, тем меньше константа равновесия, что легко следует из (12.21). Фактически это можно рассматривать и как следствие из распределения Больцмана: чем больше энергии необходимо затрачивать для реализации того или иного состояния, тем меньше доля этого состояния в системе, причем доля реализации рассматриваемого состояния зависит от энергии перехода в него экспоненциально (см. выражение 8.8). Изменение энтальпии показывает количество теплоты, которая выделяется (поглощается) за счет реакции в окружающей среде. Одновременно изменяется и энтропия окружающей среды на величину $\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta_r H/T$.

Теперь обратимся к изучению роли слагаемого $T\Delta_r S^{\circ}(T)$. Для этого воспользуемся формулой (9.1), связывающей энтропию системы с числом возможных реализаций ее состояния. С учетом (9.1) величину $\Delta_r S^{\circ}(T)$ запишем в виде:

$$\Delta_r S^{\circ}(T) = k \ln \left(\frac{\Omega_{\text{кон}}}{\Omega_{\text{нач}}} \right)^{N_A} = R \ln \left(\frac{\Omega_{\text{кон}}}{\Omega_{\text{нач}}} \right),$$

где $\Omega_{\text{кон}}$ ($\Omega_{\text{нач}}$) — число способов реализации конечного (начального) состояния одной молекулы продуктов (исходных реагентов), если исходные и конечные вещества находятся при стандартных условиях и взяты в стехиометрическом соотношении.

Подставляя последнее выражение в формулу для константы равновесия (12.21), находим

$$K_p = \frac{\Omega_{\text{кон}}}{\Omega_{\text{нач}}} \exp[-\Delta_r H^\circ(T)/RT].$$

Таким образом, энтропийное слагаемое в (12.21) учитывает различие в числе способов реализации состояний молекул продуктов реакции и исходных реагентов при стандартных условиях.

Заметим, что последнее выражение для константы равновесия легко следует из простых физических соображений: количество продуктов реакции должно зависеть от разности энергий разрываемых и образующихся связей в соответствии с законом Больцмана — фактор $\exp[-\Delta_r H^\circ(T)/RT]$ и от статистического множителя, определяющего отношение числа доступных состояний, взятых в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции молекул исходных реагентов и молекул продуктов реакции — фактор $\Omega_{\text{кон}}/\Omega_{\text{нач}}$. Таким образом, представление константы равновесия через функцию Гиббса — выражение (12.21) представляет собой удобную для вычислений форму, так как использовать энтропию проще, чем число состояний.

Различие в энтальпии и энтропии для исходных веществ и продуктов, взятых в количестве 1 моль, проиллюстрировано на рис. 12.3.

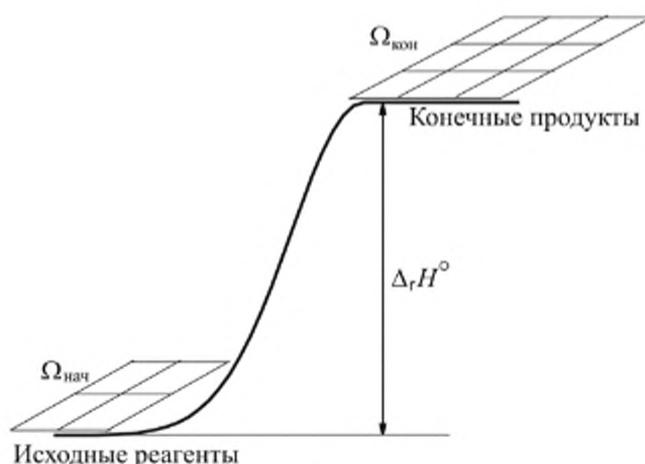


Рис. 12.3. Изменение энтальпии и числа способов реализации стандартных состояний исходных реагентов и конечных продуктов в реакции. Каждая клеточка изображает символически одно из состояний молекул конечного продукта и исходного реагента

На этом рисунке изображен случай, когда стандартная энтропия продуктов выше стандартной энтропии исходных реагентов.

Константа равновесия K_p безразмерна. Тем не менее, в литературе иногда рассматривают K_p как размерную величину, забывая о p° . Условная размерность K_p равна в этом случае $(\text{бар})^{\Delta v}$, где $\Delta v = \sum_i \nu_i$.

В качестве примера рассчитаем приближенную величину константы равновесия реакции $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ при 1000 К. Для рассматриваемой реакции $\nu_{\text{Cl}} = -2$ и $\nu_{\text{Cl}_2} = 1$. Прежде чем рассчитывать стандартное изменение энергии Гиббса в реакции $\Delta_r G^\circ(T)$, необходимо найти значения $\Delta_r H^\circ(T^\circ)$, $\Delta_r S^\circ(T^\circ)$ и $\Delta_r C_p^\circ(T^\circ)$, где $T^\circ = 298,15$ К. Эти расчеты удобно проводить, записывая параметры веществ, участвующих в реакции, в виде векторов

$$\begin{pmatrix} \Delta_r H^\circ(T^\circ) \\ \Delta_r S^\circ(T^\circ) \\ \Delta_r C_p^\circ(T^\circ) \end{pmatrix} = 2 \cdot \begin{pmatrix} \Delta_r H^\circ(T^\circ) \\ S^\circ(T^\circ) \\ C_p^\circ(T^\circ) \end{pmatrix}_{\text{Cl}} - \begin{pmatrix} \Delta_r H^\circ(T^\circ) \\ S^\circ(T^\circ) \\ C_p^\circ(T^\circ) \end{pmatrix}_{\text{Cl}_2} = \begin{pmatrix} 242680 \text{ Дж / моль} \\ 107,18 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)} \\ -46,02 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)} \end{pmatrix}.$$

Используя найденные значения, получаем

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\Delta_r G^\circ / RT = -[\Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)] / RT \approx \\ &\approx -[\Delta_r H^\circ(T^\circ) + \Delta_r C_p^\circ(T_0)(T - T^\circ) - T\Delta_r S^\circ(T^\circ) - \\ &\quad - T\Delta_r C_p^\circ(T^\circ) \ln(T / T^\circ)] / RT = \\ &= -[242680 - 46,02 \cdot 1000 - 1000 \cdot 107,18 + \\ &\quad + 1000 \cdot 46,02 \cdot \ln(1000 / 298,15)] / RT = \\ &= -145171 / RT = -17,46. \end{aligned}$$

(Более точный расчет с учетом температурной зависимости теплоемкости дает для $\ln K_p$ значение $-15,76$.) Таким образом, можно написать

$$p_{\text{Cl}}^2 / p_{\text{Cl}_2} = \exp(-17,46).$$

Если $p_{\text{Cl}_2} \approx 1$ бар, то равновесное парциальное давление атомов хлора равно

$$p_{\text{Cl}} = (p_{\text{Cl}_2} / K_p)^{1/2} = \exp(-8,73) = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ бар}.$$

Это примерно лишь в два раза ниже более точного значения, получаемого при учете температурной зависимости теплоемкости реагентов, участвующих в реакции.

Химическое равновесие с участием конденсированных тел будет рассмотрено в гл. 13.

12.4. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При изучении химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

можно иметь дело с исходными смесями самого разнообразного состава. Если смесь содержит только исходные реагенты, то реакция заведомо пойдет вправо. Если же смесь содержит только конечные продукты, то реакция заведомо пойдет влево. Но в какую сторону пойдет реакция, если приготовлена произвольная смесь из исходных реагентов и конечных продуктов, сказать заранее без термодинамического анализа нельзя. Чтобы определить направление реакции, необходимо установить знак изменения функции Гиббса в реакции при изменении химической переменной. С этой целью рассмотрим функцию Гиббса реакционной системы.

В случае произвольной смеси функция Гиббса системы представляет собой простую сумму функций Гиббса отдельных веществ:

$$G = \sum_i n_i G_i,$$

где n_i — количество i -го вещества, G_i — функция Гиббса одного моля i -го вещества в системе. Введение в систему одного моля i -го вещества при постоянстве температуры и давления меняет функцию Гиббса очень большой системы на величину G_i . Поэтому функция Гиббса одного моля отдельного вещества есть не что иное, как его химический потенциал:

$$G_i = \mu_i.$$

Следовательно, для функции Гиббса смеси в целом можно записать

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

В общем случае изменение функции Гиббса при изменении количеств веществ, присутствующих в очень большой термодинамической системе, имеет вид

$$\Delta G = \sum_i \Delta n_i \mu_i.$$

Изменение функции Гиббса в химической реакции при $\xi = 1$, когда $\Delta n_i = \nu_i$, вычисляется из выражения

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (12.23)$$

Из (12.23) следует, что если

$$\begin{aligned} \sum_i v_i \mu_i < 0, & \text{ реакция идет вправо,} \\ \sum_i v_i \mu_i = 0, & \text{ равновесное состояние,} \\ \sum_i v_i \mu_i > 0, & \text{ реакция идет влево.} \end{aligned}$$

Иногда в рассмотрение вводят величину

$$A_r = - \sum_i v_i \mu_i,$$

которую называют **средством химической реакции по Де Донде**. Химическая реакция идет вправо при $A_r > 0$, влево при $A_r < 0$ и находится в равновесии при $A_r = 0$.

Вычислять сумму $\sum_i v_i \mu_i$ непосредственно оказывается не всегда удобно. Для таких случаев можно предложить более простой метод определения направления химической реакции в смеси, если проанализировать значение $\Delta_r G$. Рассмотрим смесь идеальных газов. Подставляя в формулу (12.23) выражение (12.11), находим

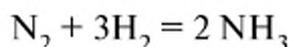
$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i) = RT \sum_i v_i (\mu_i^0 / RT + \ln p_i) = \\ &= RT (\Delta_r G^0 / RT + \ln \prod_i p_i^{v_i}) = RT (-\ln K_p + \ln \Pi), \end{aligned} \quad (12.24)$$

где через Π обозначена величина, называемая **произведением реакции**

$$\Pi = \prod_i p_i^{v_i}. \quad (12.25)$$

С помощью уравнения (12.24) можно решать вопрос о направлении химической реакции. Если $K_p > \Pi$, то $\Delta_r G < 0$ и реакция идет в *прямом направлении*, а если $K_p < \Pi$ — в *обратном*. Так как $K_p = \Pi_{\text{равн}}$, где $\Pi_{\text{равн}}$ — произведение реакции при равновесии, то это же правило можно сформулировать и так: если $\Pi_{\text{равн}} > \Pi$, то реакция идет в *прямом направлении*, и если $\Pi_{\text{равн}} < \Pi$, то в *обратном*.

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака



при начальных условиях $T = 500 \text{ К}$, $p = 10 \text{ бар}$, $p(\text{N}_2) = 1,82 \text{ бар}$, $p(\text{H}_2) = 3,64 \text{ бар}$, $p(\text{NH}_3) = 4,54 \text{ бар}$.

Расчетное значение константы равновесия $K_p(500\text{К}) = 0,11$, $\Pi = 4,54^2 / (1,82 \cdot 3,64^3) = 0,235$. Следовательно, в рассматриваемых условиях $K_p < \Pi$ и реакция идет влево с распадом аммиака.

12.5. РАЗЛИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ЗАПИСИ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

В некоторых ситуациях для константы равновесия используют математические выражения, отличные от выражения (12.19).

Так, если концентрацию выражать в *мольных долях*

$$X_i = n_i / N = p_i / p, \quad (12.26)$$

где p_i — парциальное давление i -го вещества, а p — общее давление в системе, то после некоторых преобразований формулы (12.18) можно прийти к константе равновесия K_X , определяемой через молярные доли

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_i (p_i / p^\circ)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p} \cdot \frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \\ &= \prod_i (p_i / p)^{\nu_i} \cdot \prod_i (p / p^\circ)^{\nu_i} = K_X \cdot (p / p^\circ)^{\Delta\nu}. \end{aligned} \quad (12.27)$$

Здесь через K_X обозначена величина

$$K_X = \prod_i (p_i / p)^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (12.28)$$

Если реакция протекает при постоянных значениях T и V , то нередко в качестве количественной характеристики содержания реагента в смеси используют *концентрацию*

$$c_i = n_i / V = p_i / (RT). \quad (12.29)$$

В качестве единицы концентрации (c°) часто выбирают величину 1 моль/л. Выражая p_i из формулы (12.29) и подставляя в формулу (12.18), получаем

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \cdot \frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i (c_i / c^\circ)^{\nu_i} \cdot \prod_i (c^\circ RT / p^\circ)^{\nu_i} = \\ &= K_c \cdot (c^\circ RT / p^\circ)^{\Delta\nu}, \end{aligned} \quad (12.30)$$

где через K_c обозначена величина

$$K_c = \prod_i (c_i / c^0)^{\nu_i} . \quad (12.31)$$

Величину $c^0 = 1$ моль/л в последнем выражении по умолчанию обычно не пишут:

$$K_c = \prod_i c_i^{\nu_i} . \quad (12.32)$$

Из выражений (12.27) и (12.30) видно, что если $\Delta v = 0$, то

$$K_p = K_X = K_c . \quad (12.33)$$

12.6. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

В настоящее время разработано множество программных пакетов для расчета химических равновесий на компьютерах. Алгоритмы расчетов в этих программах основаны на методах прямой минимизации значений функций Гиббса или Гельмгольца. Тем не менее, сохраняют свое значение и аналитические решения, пригодные для простых ситуаций.

Обычно существуют два основных типа задач на расчет равновесного состава.

В задачах первого типа требуется определить равновесный состав, если известно, что в термостатируемый при температуре T объем V внесены вещества в исходных количествах n_{i0} . Для решения такой задачи сначала с использованием термодинамических таблиц и формулы (11.13) находим значения $\Delta_r G^0$ реакции, а затем рассчитываем величину K_p в соответствии с выражением (12.21). Так как по условию задачи объем постоянен, то парциальное давление каждого из веществ смеси пропорционально количеству вещества и равно

$$p_i = n_i RT / V = (n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V . \quad (12.34)$$

Подставляя последнее выражение в (12.19), получаем

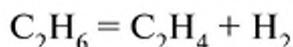
$$K_p = \prod_i [(n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V]^{\nu_i} = (RT / V)^{\Delta v} \cdot \prod_i (n_{i0} + \xi \nu_i)^{\nu_i} . \quad (12.35)$$

С помощью уравнения (12.35) рассчитывается равновесное значение величины ξ , а далее с помощью выражения

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i \quad (12.36)$$

можно рассчитать равновесный состав системы.

Рассмотрим в качестве примера задачу о расчете равновесного состава в реакции диссоциации этана



Предположим, что в термостатированный при температуре T сосуд объемом V внесено n_0 молей этана. Количества отдельных веществ выразим через химическую переменную

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = n_0 - \xi, \quad n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{H}_2) = \xi.$$

Используя (12.35), получаем

$$K_p = (RT/V) \xi^2 / (n_0 - \xi).$$

Решая это уравнение, находим величину ξ .

Второй тип задач — вещества в начальных количествах n_{i0} внесены в сосуд при температуре T , а давление в ходе всего процесса остается постоянным и равным p . При решении этой задачи поступаем аналогичным образом. Сначала рассчитываем значение константы равновесия через $\Delta_r G^\circ$. Парциальное давление вещества в данной ситуации пропорционально его мольной доле

$$p_i = p n_i / N. \quad (12.37)$$

Здесь n_i определяется формулой (12.36), а N — полное число моль в системе, равное

$$N = \sum_i n_i = \sum_i (n_{i0} + \xi v_i) = N_0 + \xi \Delta v, \quad (12.38)$$

где

$$N_0 = \sum_i n_{i0} \quad (12.39)$$

полное число молей в исходном состоянии. Подставляя формулы (12.38) и (12.39) в выражение (12.37), находим

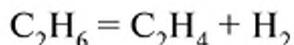
$$p_i = p(n_0 + \xi v_i) / (N_0 + \xi \Delta v). \quad (12.40)$$

Подставляя формулу (12.40) в выражение для константы равновесия (12.19), имеем

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i \left(p \frac{n_0 + \xi v_i}{N_0 + \xi \Delta v} \right)^{v_i} = \frac{p^{\Delta v}}{(N_0 + \xi \Delta v)^{\Delta v}} \cdot \prod_i (n_0 + \xi v_i)^{v_i}. \quad (12.41)$$

Решая это уравнение, получаем величину ξ .

Обратимся к предыдущему примеру. Рассмотрим реакцию диссоциации одного моля этана на этилен и водород:



в условиях постоянного общего давления $p = 1$ бар и $T = 1000$ К.

Используя справочные таблицы, при температуре 1000 К получим $K_p = 0,33$. Используя формулу (12.41), можно записать

$$K_p = p\xi^2/(n_0^2 - \xi^2) = 0,33.$$

Отсюда находим $\xi = 0,496$. Таким образом, в равновесии при заданных условиях количество этана составляет 0,504 молей, а этилена и водорода — по 0,496 молей.

Эти примеры показывают, что независимо от условий проведения реакции для расчета равновесного состава можно использовать только константу равновесия K_p . Это наиболее удобно, так как *только величина K_p непосредственно рассчитывается с помощью обычных справочных термодинамических данных*. Отметим, что определение равновесного состава с помощью химической переменной представляет собой наиболее простой способ решения поставленной задачи. Однако в простых ситуациях для расчетов можно использовать и непосредственно формулу (12.19).

12.7. ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ОТ ДАВЛЕНИЯ

В случае идеальных газов величина K_p не зависит от давления, что следует из (12.18). Но это не означает, что с изменением общего давления относительный химический состав равновесной смеси не может меняться. Чтобы проанализировать вопрос о влиянии давления на равновесный состав, рассмотрим константу равновесия K_X

$$K_X = K_p / p^{\Delta\nu}. \quad (12.42)$$

Из последнего уравнения видно, если реакция идет с увеличением числа молей ($\Delta\nu > 0$), то увеличение общего давления приведет к уменьшению K_X и, следовательно, к уменьшению относительного содержания продуктов реакции в смеси. Таким образом, равновесие будет смещаться влево. Это соответствует одной из формулировок *принципа Ле-Шателье*, качественно описывающего поведение системы при ее незначительном выводе из равновесного состояния: *на увеличение общего давления система реагирует уменьшением числа частиц*. Если в реакции число молей уменьшается, то увеличение давления будет способствовать увеличению доли продуктов.

Если в реакции не происходит изменения числа частиц, то давление в системе не оказывает влияния на равновесный состав.

12.8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

В соответствии с (12.21)

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / RT = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / RT.$$

Таким образом, измеряя K_p при различных температурах и откладывая данные в координатах $\ln K_p + 1/T$, можно найти тангенс угла наклона зависимости, равный $\Delta_r H^\circ / R$, считая, что величина $\Delta_r S^\circ$ слабо зависит от температуры.

Продифференцировав последнее выражение по температуре, получим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} / RT + \Delta_r H^\circ / RT^2 + \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} / R.$$

Учитывая далее, что в соответствии с (10.16) и (10.24)

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ \text{ и } \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ / T,$$

получаем

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \Delta_r H^\circ / RT^2. \quad (12.43)$$

Последнее выражение часто используется при расчете констант равновесия при различных температурах. При небольших отличиях в температуре можно воспользоваться конечными разностями. Например, если известна константа равновесия при температуре T_1 , то константа равновесия при близкой температуре T_2 находится из соотношения

$$\frac{\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1)}{T_2 - T_1} = \Delta_r H^\circ / R\bar{T}^2, \quad (12.44)$$

где

$$\bar{T} = (T_1 + T_2) / 2. \quad (12.45)$$

В большинстве случаев, когда отличие температур невелико, в качестве \bar{T} можно взять любое значение в интервале $T_1 \div T_2$.

Из выражения (12.43) следует, что в случае эндотермических реакций ($\Delta_r H^\circ > 0$) повышение температуры будет приводить к возрастанию константы равновесия и к увеличению доли продуктов в реакционной смеси. В случае экзотермических реакций ($\Delta_r H^\circ < 0$) константа равновесия и доля продуктов реакции с ростом температуры уменьшаются.

12.9. МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ И ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ В ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Химические процессы широко используются для производства теплоты и работы. Производство электрической энергии вынуждает сжигать гигантские количества ископаемых топлив. Процессы горения являются основными при получении энергии в формах, удобных для ее потребления. Эффективность выделения теплоты в значительной мере определяется величиной теплоты сгорания отдельного вида топлива. Процессы горения, как правило, необратимы, их физико-химия представляет собой обширную и разветвленную область знаний, но в рамках данного пособия прежде всего рассмотрены обратимые процессы.

Теплоту и работу химических систем обычно описывают с помощью энтальпии и функции Гиббса. Это связано с тем, что многие химические процессы проводят на практике в условиях постоянства температуры и давления. Когда говорят о постоянстве температуры, то подразумевают, что она постоянна и одинакова во всех точках системы, что позволяет устранить потоки теплоты. Что касается давления, то оно не обязано быть одинаковым во всех точках: в системе возможно присутствие вещества в непроницаемых оболочках (например, баллоны с газами), давление внутри которых может быть произвольным. Непроницаемость оболочек обеспечивает отсутствие потоков вещества. *Под постоянством давления понимают сохранение давления во всех точках после проведения процесса равным начальным значениям, хотя в ходе процесса давление может меняться.*

Перейдем к вопросу совершения работы в обратимых и необратимых процессах. Выше было показано, что полезная работа обратимого процесса всегда больше работы необратимого процесса. В качестве примера необратимого процесса приведем процесс с трением. Для этого проанализируем работу, которая получается при расширении газа в цилиндре с поршнем, на котором находится перемещаемый в поле тяжести груз. При отсутствии трения расширение газа можно произвести и в том случае, если сила давления газа на поршень отличается на очень малую величину от силы, создаваемой поршнем с грузом. При наличии трения силы, действующие на поршень со стороны газа, должны на величину силы трения превосходить силу, действующую на поршень со стороны груза. В присутствии трения полезная работа будет меньше, например, сила трения вызовет более раннюю остановку поршня. Преодоление силы трения при движении поршня приведет к выделению теплоты в окружающую среду. В ходе обратного движения поршня теплота, связанная с трением, не только не вернется в систему, но опять будет поступать в

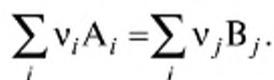
окружающую среду. Процесс с трением необратим, и его работа меньше работы процесса без трения.

Итак, в случае обратимого процесса, протекающего при постоянных значениях температуры и давления, полезная работа, произведенная над системой, является максимальной. Она рассчитывается через изменение функции Гиббса (см. уравнение (10.36))

$$w'_{\text{пол}} = \Delta G. \quad (12.46)$$

Отметим, что *последнее уравнение позволяет только рассчитывать величину максимальной полезной работы* без указания на источник энергии для производства полезной работы. Ни в коем случае нельзя считать, что источником энергии для производства работы является функция Гиббса. Источником энергии для производства полезной работы в обратимых химических системах в условиях постоянства температуры служит **термическая энергия окружающей среды** [3, 4]. Работа возникает благодаря специальным инструментам (поршни и цилиндры, электроды), которые совершают работу при транспорте реагентов в реактор, потребляя теплоту из окружающей среды. Если инструменты для совершения работы отсутствуют, то работа не производится. Энергия, выделяемая в реакции в виде теплоты, не используется для производства работы и рассеивается внутри реактора. Несмотря на то, что работа производится за счет охлаждения одного тела (окружающей среды), нарушения второго закона не происходит, так как одновременно с получением работы происходит изменение количеств реагентов и продуктов.

Рассмотрим механизм получения теплоты и полезной работы в обратимых химических системах в условиях постоянства температуры и давления. Система содержит реактор, в котором протекает равновесная химическая реакция



(Будем считать, что при необратимом самопроизвольном протекании, реакция является экзотермической и экзергонической.) Реагенты и продукты находятся в стандартных (для простоты) состояниях. Вся система расположена в термостате. Переведем реагенты из стандартных состояний в продукты, также поместим продукты в стандартные состояния. Обратимое химическое превращение реагентов в продукты возможно только в реакторе, в котором все вещества находятся в химическом равновесии. Если реагенты в малом количестве поступают в реактор, то они обратимым образом с течением времени превращаются в продукты. Для проведения обратимого процесса химического превращения необходимо обеспечить

доставку малого количества реагентов в реактор из стандартных состояний и выведение эквивалентных количеств продуктов из реактора и перевод их в стандартные состояния обратимым образом. Будем считать, что реакция в реакторе происходит гораздо медленнее, чем процессы транспортировки реагентов и продуктов. Использование малых количеств реагентов и проведение всех процессов бесконечно медленно необходимо для минимизации отклонений от обратимого процесса.

Рассмотрим процесс транспортировки реагентов на примере идеального газообразного вещества (предположим, что такой газообразный реагент имеется). Сначала отберем небольшое количество реагента A_i в цилиндр с поршнем с сохранением стандартного давления $p_{i,st}$. Изменение функции Гиббса при этой процедуре равно нулю. Для обратимого введения газа A_i в реактор необходимо, чтобы газ вне реактора имел такой же химический потенциал, как и газ A_i внутри реактора. В случае идеальных газов достаточно, чтобы парциальное давление газа A_i внутри реактора $p_{i,eq}$ равнялось бы давлению газа A_i , подготовленного к введению в реактор. Для этого необходимо обратимым образом изотермически изменить давление отобранной малой порции газа A_i от давления $p_{i,st}$ до давления $p_{i,eq}$. В качестве инструмента для этого используется цилиндр и поршень. При этом совершается обратимая работа за счет передачи теплоты от термостата к газу в цилиндре

$$w_i = \nu_i R T \ln(p_{i,eq} / p_{i,st}).$$

Далее газ A_i вводят в реактор через полупроницаемую мембрану. Изменение функции Гиббса при этой процедуре равно нулю.

Аналогичным образом переведем остальные реагенты из стандартных состояний в реактор и выведем продукты из реактора и поместим их в стандартные состояния. Итак, реагенты из стандартных состояний переведены в стандартные состояния продуктов обратимым образом с совершением полезной работы. В соответствии с уравнением (12.46) получена максимальная полезная работа обратной реакции, равная $\Delta_r G^0$. Таким образом, обратимое превращение реагентов в продукты проведено, полезная работа произведена, но химическое превращение не происходило. Это означает, что химическая энергия, выделяемая в реакции, не нужна для выполнения полезной работы. В данной ситуации источником энергии для выполнения полезной работы может служить только термическая энергия термостата (окружающей среды). Следовательно

$$w'_{пол} = \Delta_r G^0 = \Delta H_{терм},$$

где $\Delta H_{терм}$ — изменение энтальпии термостата.

Теперь обратимся к реактору. В реакторе смесь незначительно отклонена от равновесия. Но в дальнейшем благодаря протеканию реакции равновесие восстановится и в реакторе выделится теплота в размере $\Delta_r H^0$. Таким образом, энергия, выделяемая в реакции, расходуется только на производство теплоты в размере $\Delta_r H^0$. Теплота, выделившаяся в реакторе в результате реакции, может быть использована с помощью специальных теплопроводящих устройств для нагревания какого-либо другого тела, находящегося вне системы.

Суммарная производимая энергия дает в сумме величину $\Delta_r H^0 + \Delta_r G^0$. При малом изменении энтропии в реакции, что характерно для реакций горения ископаемых топлив, сумма $\Delta_r H^0 + \Delta_r G^0$ близка к удвоенной величине $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 + \Delta_r G^0 \approx 2\Delta_r H^0.$$

Удвоение энергии получается за счет существования в обратимых химических системах двух источников энергии: энергии химической реакции (производство теплоты) и термической энергии окружающей среды (производство полезной работы). Необходимо отметить, что для удвоения получаемой энергии выделяющаяся в реакции теплота должна обязательно расходоваться на нагревание внешнего тела (или реактора), но не термостата. Если теплота, выделяемая в реакции, будет поступать в термостат, то полная энергия, получаемая за счет химических реакций, не удваивается и будет равна величине $\Delta_r H^0$. Таким образом, производство удвоенного количества энергии при протекании обратимой химической реакции в принципе возможно без нарушения закона сохранения энергии, но реализовать такое устройство пока никому не удалось. В необратимых устройствах, в которых полезная работа не производится, существует только один источник энергии — теплота, выделяемая в ходе химической реакции.

Итак, в обратимых химических реакциях, протекающих при постоянных значениях температуры и давления, полезная работа создается за счет термической энергии термостата (окружающей среды), а не за счет энергии, выделяемой в ходе реакции. Этот вывод легко обобщается на произвольную систему, в которой переход из одного состояния в другое осуществляется обратимо при постоянных значениях температуры и давления.

Большинство химических процессов в промышленности и в лаборатории протекают необратимо без производства полезной работы. Если система имеет устройства для производства полезной работы, то вследствие различных потерь получить максимальную полезную работу на практике не удастся. Часть энергии, вырабатываемой благодаря химической реакции, обязательно выделяется в виде теплоты. Для расчета количества теплоты, выделяемой в ходе реакции, рассмотрим экзотермический и экзергонический химичес-

кий процесс, протекающий при постоянстве температуры и давления в закрытой системе. Теплота, выделяемая в реакции, поступает в термостат. Предположим, что реакционная система снабжена специальным устройством для получения полезной работы. Будем считать, что коэффициент полезного действия системы равен η . Это означает, что полезная работа системы равна

$$w_{\text{пол}} = \eta \Delta G. \quad (12.47)$$

Теплоту процесса рассчитаем через изменение энтальпии с помощью (10.13):

$$q = \Delta H - w_{\text{пол}}. \quad (12.48)$$

Отсюда

$$q = \Delta H - \eta \Delta G. \quad (12.49)$$

Если $\eta = 1$, то

$$q = \Delta H - \Delta G = T\Delta S,$$

и если $\eta = 0$, то

$$q = \Delta H.$$

Во всех остальных случаях величина q лежит в интервале между $T\Delta S$ и ΔH .

Что касается термостата, то, с одной стороны, в него поступает теплота, выделяемая в ходе экзотермического процесса, и энтальпия термостата увеличивается на величину $-\Delta H$, а с другой стороны, полезная работа совершается за счет термической энергии термостата, что приводит к уменьшению энтальпии термостата на величину $\eta \Delta G$. В итоге суммарное изменение энтальпии термостата составляет величину $-\Delta H + \eta \Delta G$, что равно количеству теплоты, поступающей в термостат, $-q$.

Литература

1. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия; КолосС, 2004.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966.
3. Bazine N.M., Parmon V.N. J. Chem. Ed. 2007. Vol. 84. P. 1053–1055.
4. Bazine N. Useful Work and Gibbs Energy, Chapter 2 in book «Thermodynamics — Fundamentals and Its Application in Science». P. 29–44; Edited by Ricardo Morales-Rodriguez, InTech, Rijeka, Croatia, 2012.

ГЛАВА 13

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

На практике зачастую приходится иметь дело с гетерогенными системами, в которых вещество может существовать, например, одновременно в различных агрегатных состояниях и в которых возможно перераспределение различных химических веществ между сосуществующими фазами. При изучении химических процессов в таких системах химическая термодинамика позволяет ответить на ряд важнейших вопросов, таких, например, как максимально возможное количество разных фаз, сосуществующих в данных условиях, соотношение количеств веществ в различных фазах после установления в системе равновесия и т.д.

13.1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из Φ фаз и K химических веществ. На первом этапе нашего рассмотрения будем считать, что химических реакций в системе не происходит. Если система находится в равновесии, то внутри нее отсутствуют потоки теплоты и вещества. Это означает, что во всех точках системы существуют одна и та же температура и постоянное давление. Таким образом, равновесная многофазная система характеризуется условиями

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const}. \quad (13.1)$$

Если в системе установилось равновесие, то это означает, что количество каждого вещества в каждой фазе постоянно и не изменяется во времени, т.е. сколько вещества уйдет из рассматриваемой фазы в другие, столько же одновременно и придет из других фаз. Это означает, что вещество A_i находится в равновесии между всеми фазами. Рассматривая переход вещества A_i из фазы α в фазу β как химическую реакцию

$$A_{i\alpha} = A_{i\beta}$$

и применяя к ней условие равновесия, выраженное через химические потенциалы, получаем

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}. \quad (13.2)$$

Это означает, что *в равновесной гетерогенной системе химические потенциалы всех веществ во всех фазах равны*. Этот вывод не меняется и в том случае, если в системе протекают химические реакции, которые также находятся в равновесии [1, 2].

Простейшим примером фазового равновесия является жидкость, находящаяся в равновесии со своим насыщенным паром. Выполнение условий (13.2) в этой системе означает равенство химических потенциалов жидкости и насыщенного пара

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}. \quad (13.3)$$

13.2. ЧИСЛО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ СИСТЕМЫ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Наличие набора условий, сопровождающих установление равновесия в гетерогенной системе, позволяет решить вопрос о числе термодинамических степеней свободы, которыми обладают многофазные многокомпонентные системы.

Под **термодинамической степенью свободы** понимают независимый термодинамический параметр равновесной системы, изменение которого в определенных пределах приводит к изменению химического потенциала одного или более веществ и не вызывает при этом исчезновения одних и возникновения других фаз или веществ.

Число независимых термодинамических степеней свободы равновесной термодинамической системы называют **вариантностью системы** (N_F).

Если система не обладает термодинамическими степенями свободы ($N_F = 0$), то она называется **инвариантной (нульвариантной)**.

Для любой равновесной системы можно назвать два *независимых параметра* — это температура и давление. Если температуру и давление в системе менять в определенных пределах, то это обычно не будет вызывать исчезновения присутствующих в системе фаз или веществ. Почему мы говорим об изменении этих параметров в определенных пределах? Например, если в системе с водой находится и лед, то повышение температуры выше 0°C приводит к его плавлению. Следовательно, система испытывает существенное воздействие, которое уничтожит одну из фаз. Поэтому и нужно говорить об изменении параметров только в некоторых пределах.

Говоря о двух параметрах — температуре и давлении, мы не назвали объем. Но объем обычно жестко связан с температурой и давлением, и их изменение автоматически приводит к изменению объема. Поэтому объем — *зависимый параметр*. Конечно, можно было бы взять объем и температуру или объем и давление в качестве независимых параметров. Но тогда оставшаяся величина была бы зависимым параметром. На практике обычно предпочи-

тают работать с температурой и давлением в качестве независимых параметров.

Если в системе присутствует K веществ, то параметр, характеризующий количество каждого из них, может претендовать на роль независимого параметра. Действительно, если в какую-либо фазу добавить i -е вещество, то в силу существования процессов переноса веществ между различными фазами нарушенное равновесие со временем восстановится и добавленное вещество распределится между всеми фазами в соответствии с законами равновесия. Тем не менее считать, что имеется K независимых параметров было бы неправильно. Дело в том, что химический состав каждой фазы подчиняется закону: сумма мольных долей всех веществ, образующих фазу, равна единице. Поскольку это правило действует для каждой фазы, то число независимых параметров уменьшается на число фаз (Φ). Это фактически означает, что массы отдельных фаз не являются термодинамическими параметрами, хотя для реальной практической работы массы отдельных фаз несомненно важны. Итак, количество независимых параметров (N_F) многокомпонентной многофазной системы равно

$$N_F = K - \Phi + 2. \quad (13.4)$$

Полученное соотношение носит название — **правило фаз Гиббса**.

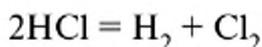
Если в системе протекают химические реакции, то в равновесной системе все химические реакции находятся в равновесии во всех фазах. Обычно для химических превращений в системе можно написать бесконечное число химических реакций, но из них только несколько (R) могут быть линейно независимыми. Тогда количество независимых термодинамических параметров нужно уменьшить на величину R :

$$N_F = K - \Phi + 2 - R. \quad (13.5)$$

Если на систему наложен ряд дополнительных условий q (например, электронейтральность системы в случае образования ионов и т.п.), то вариантность оказывается равной

$$N_F = K - \Phi + 2 - R - q. \quad (13.6)$$

Например, если рассматривается диссоциация исходно введенного в систему HCl на H_2 и Cl_2



то в силу сохранения количества химических элементов в качестве дополнительного условия можно использовать равенство концентраций H_2 и Cl_2 . В общем случае концентрации H_2 и Cl_2 могут выступать в роли независимых параметров.

Рассмотрим некоторые простейшие примеры.

1. Для однокомпонентных систем:

$$N_F = K - \Phi + 2 = 3 - \Phi. \quad (13.7)$$

Очевидно, что величина N_F в этом случае может принимать значения 2, 1, 0, если число фаз равно соответственно 1, 2, 3.

Если фаза единственна, то $N_F = 2$. Этому случаю отвечает, например, газ. Независимыми параметрами здесь можно считать, например, T и p , плотность и T и т.д.

Если система состоит из двух фаз, то $N_F = 1$. Этой ситуации соответствует, например, жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром. Независимым параметром может служить T или p и т.д.

Если система состоит из трех фаз, то число термодинамических степеней свободы равно нулю. Типичный случай — система, в которой сосуществуют твердая фаза, жидкость и пар одновременно (тройная точка). Поскольку такая система невариантна, то любое изменение температуры или давления относительно их значений в тройной точке приводит к исчезновению одной из фаз. Типичным примером является тройная точка воды, в которой одновременно сосуществуют в равновесии лед, вода и пар.

2. Для двухкомпонентных систем:

$$N_F = K - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi. \quad (13.8)$$

Число фаз в системе может быть 1, 2, 3 и 4, а вариантность системы соответственно 3, 2, 1, 0.

Ситуации с $\Phi = 1$ соответствует, например, смесь двух газов. Независимыми параметрами могут являться, например, T , p и молярная доля какого-либо из реагентов X .

Ситуации с $\Phi = 2$ соответствует, например, смесь двух веществ в равновесии с паровой фазой. Независимые параметры — T и X ; T и p и т.д. В качестве другого типичного примера можно упомянуть насыщенный раствор твердого вещества в жидкости.

Аналогичным образом можно рассмотреть и другие ситуации.

13.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ИЛИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Термодинамическое описание химических реакций с участием твердых или жидких веществ обладает рядом особенностей, которые не присущи реакциям в газовой фазе. В газовой фазе по мере протекания реакции меняются как количество, так и концентрация (парциальное давление, молярная доля и т.п.) газообразного вещества. Поведение чистого конденсированного вещества (растворы пока не

рассматриваются) принципиально отличается от газообразного тем, что по мере протекания реакции меняется только количество этого конденсированного вещества, а не концентрация или мольная доля в конденсированной фазе. Следовательно, химический потенциал конденсированного вещества не меняется по ходу реакции, если реакция происходит при постоянном давлении. При проведении реакции при постоянном объеме химический потенциал меняется, как правило, незначительно вследствие изменения давления (см. уравнение (12.12)). Более того, влиянием давления на химический потенциал конденсированного тела нередко можно вообще пренебречь. Поэтому термодинамические параметры конденсированного вещества будут влиять на константу равновесия, в основном только через стандартное изменение функции Гиббса в реакции $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ, \quad (13.9)$$

где конденсированные вещества характеризуются своими значениями μ_i° .

Для описания химического равновесия разобьем сумму $\sum_i \nu_i \mu_i$ на два слагаемых: первое описывает газы, а второе — конденсированные:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_g \nu_g \mu_g + \sum_c \nu_c \mu_c = 0,$$

где индекс g — нумерует газы, а индекс c — конденсированные вещества. Повторяя вывод для константы равновесия, с учетом выражений (12.11) и (12.15) для химических потенциалов газообразных и конденсированных реагентов легко получить

$$K_p = \prod_g p_g^{\nu_g} \prod_c a_c^{\nu_c} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT),$$

где

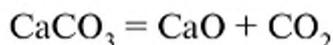
$$\Delta_r G^\circ = \sum_g \nu_g \mu_g^\circ + \sum_c \nu_c \mu_c^\circ.$$

Если пренебречь влиянием давления на химические потенциалы конденсированных веществ, то a_c можно принять равным единице, и уравнение для K_p будет представлять собой произведение давлений в соответствующих степенях только для газообразных веществ

$$K_p = \prod_g p_g^{\nu_g}.$$

Для этих реакций величина $\Delta_r G$ рассчитывается также только для газовых веществ. Влияние конденсированных фаз проявляется через изменение стандартной энергии Гиббса в реакции $\Delta_r G^\circ$.

Например, константа равновесия, описывающая разложение известняка —



будет иметь вид

$$K_p = p(\text{CO}_2) = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT),$$

где

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f G^\circ(\text{CaO}) - \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3).$$

Если в реакции участвуют только несмешивающиеся конденсированные вещества, то константу равновесия ввести нельзя. Химическая система будет характеризоваться только величиной $\Delta_r G^\circ$. В зависимости от знака $\Delta_r G^\circ$ реакция будет идти вправо ($\Delta_r G^\circ < 0$) или влево ($\Delta_r G^\circ > 0$) до полного израсходования одного или нескольких веществ одновременно.

13.4. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД ЧИСТЫМИ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ТЕЛАМИ

Рассмотрим зависимость давления пара над конденсированным (жидким или твердым) телом. В равновесии химический потенциал вещества, находящегося в конденсированной фазе ($\mu_{\text{кон}}$), равен химическому потенциалу этого же вещества в газовой фазе. Следовательно,

$$\mu_{\text{кон}} = \mu_{\text{газ}}^\circ + RT \ln p. \quad (13.10)$$

Отсюда, полагая $a_{\text{кон}} = 1$ и, следовательно, $\mu_{\text{кон}} = \mu_{\text{кон}}^\circ$

$$p = \exp[-(\mu_{\text{газ}}^\circ - \mu_{\text{кон}}^\circ)/RT]. \quad (13.11)$$

Выражение (13.11) представляет собой не что иное, как выражение для константы равновесия простейшей химической реакции, полностью аналогичное (12.18). Поэтому для получения температурной зависимости давления последуем за (12.43) и получим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \Delta H_{\text{исп}}^\circ / RT^2. \quad (13.12)$$

Последнее уравнение называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса*. Чистые вещества достаточно хорошо подчиняются этому уравнению.

Зависимости давления пара от температуры изображают на графиках в координатах $p - T$ и называют **фазовыми диаграммами**. На рис. 13.1 изображена фазовая диаграмма воды. Видно, что три кривые пересекаются в одной точке A . Каждая из линий характеризует равновесие двух фаз: AK — «жидкая вода — пар», CA — «твердая вода — пар», AB — «твердая вода — жидкая вода». В точках, лежащих на линиях, одновременно существуют по две соответствующих фазы. Точка пересечения A , называемая **тройной точкой**, соответствует сосуществованию одновременно всех трех фаз — только при этих условиях одновременно могут существовать лед, жидкая вода и пар. Она наблюдается при давлении пара 4,579 мм рт. ст. и при температуре 0,0076 °С. Во всех остальных точках вода существует только в виде одной фазы: в области Γ — только в виде пара, в области Ж — только в виде жидкости и в области Т только в виде твердого тела. Точку K называют критической точкой. В этой точке исчезает различие между жидкостью и паром. Штриховая линия соответствует существованию переохлажденной воды.

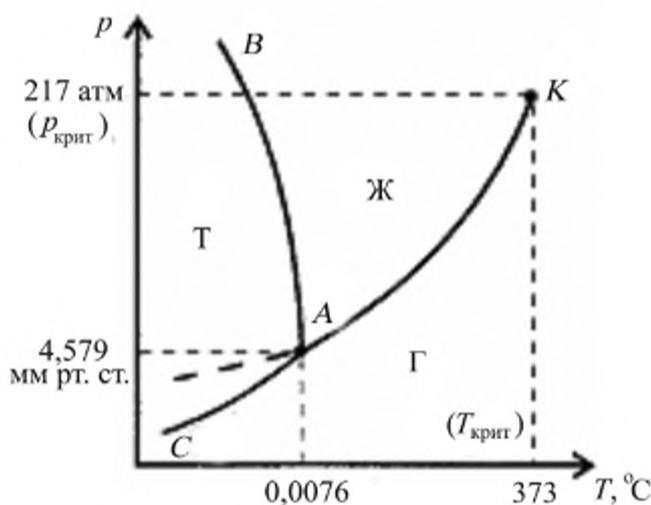


Рис. 13.1. Фазовая диаграмма воды

Фазовые диаграммы очень важны в различных приложениях, так как они позволяют судить о состоянии системы и рассчитывать количество отдельных фаз.

Литература

1. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия; КолосС, 2004.
2. М.Х. Карпетьянц. Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975.

ГЛАВА 14

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Под **раствором** или **гомогенной смесью** понимают однородную, однофазную, многокомпонентную систему с молекулярным диспергированием всех ее веществ.

Данная глава посвящена описанию термодинамики и ряда свойств жидких и твердых растворов. Для этого вида смесей характерна возможность сосуществования с газовой и твердой фазами, и поэтому их поведение обладает рядом специфических особенностей, что и позволяет выделить данное рассмотрение в отдельный раздел. Изложение материала проведено большей частью на примере жидких растворов. Однако это не исключает приложения основных выводов и к твердым растворам, для которых установление равновесия осуществляется, конечно, намного медленнее, чем в жидкости из-за малой подвижности вещества в твердой фазе [1]. Особенно важны такие приложения для твердых растворов, получаемых при затвердевании жидких расплавов, соосаждения или сокристаллизации из жидких растворов и т.д.

14.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Все растворы подразделяют на два типа: идеальные и неидеальные. Большинство растворов неидеальны, но стремятся к идеальным при очень большом разбавлении.

Идеальным раствором называют такой раствор, при образовании которого не происходит изменения объема (объем раствора равен сумме объемов растворенных веществ) и не происходит выделения или поглощения теплоты. Растворы, не удовлетворяющие этим требованиям, называют **неидеальными**. Идеальные растворы представляют собой смеси молекул практически одинакового размера, взаимодействие между молекулами которых строго одинаково независимо от природы партнеров. Идеальные растворы встречаются редко. В качестве примера идеального раствора можно привести смесь монодейтеротолуола $C_6H_5CH_2D$ и дидейтеротолуола $C_6H_5CHD_2$, т.е. очень близких по физическим и химическим свойствам веществ. Заметим, что в идеальных растворах взаимодействия между молекулами существуют, но они одинаковы между всеми молекулами, присутствующими в растворе.

Химический потенциал вещества в идеальном растворе по аналогии с газовой фазой дается *по определению* в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i, \quad (14.1)$$

где μ_i^0 — химический потенциал чистого вещества, X_i — мольная доля i -го вещества в растворе. Химический потенциал вещества в неидеальном растворе будет определен в разделе 14.8.

14.2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРАМИ. ЗАКОН РАУЛЯ

Рассмотрим идеальный раствор двух веществ 1 и 2, находящихся в равновесии с их парами в газовой фазе. Мольные доли этих веществ в жидкой фазе составляют X_1 и X_2 . Заметим, что

$$X_1 + X_2 = 1. \quad (14.2)$$

Мольные доли веществ X_1 и X_2 характерны для состава как объема раствора, так и его поверхности. Так как молекулы жидкости улетают в газовую фазу с поверхности, то количество молекул первого и второго сорта, покидающих жидкость в единицу времени, пропорционально величинам X_1 и X_2 соответственно, так как взаимодействие молекул на поверхности с окружающими молекулами совершенно одинаково и не зависит от характера окружения. Таким образом, количество улетающих молекул i -го сорта ($N_{i, \text{ул}}$) пропорционально X_i :

$$N_{i, \text{ул}} = \alpha X_i,$$

где α — коэффициент пропорциональности.

Возвращение молекул обратно в жидкую фазу происходит благодаря силам притяжения между молекулами в газовой фазе и на поверхности жидкости. Эти силы притяжения в идеальных системах не зависят от типа молекул. Поэтому молекула из газовой фазы может вернуться в раствор, сталкиваясь с любой молекулой на поверхности. Следовательно, количество возвращающихся в единицу времени молекул ($N_{i, \text{воз}}$) пропорционально парциальному давлению в газовой фазе:

$$N_{i, \text{воз}} = \beta p_i,$$

где β — коэффициент пропорциональности.

В равновесии количество возвращающихся в единицу времени молекул равно количеству улетающих молекул

$$N_{i, \text{воз}} = N_{i, \text{ул}}$$

или

$$\beta p_i = \alpha X_i.$$

Отсюда находим

$$p_i = \alpha/\beta \cdot X_i.$$

Константа пропорциональности α/β между парциальным давлением и мольной долей должна быть равна давлению над чистой жидкостью p_i^0 :

$$p_i = p_i^0 X_i. \quad (14.3)$$

Полученное выражение представляет собой **закон Рауля**, согласно которому:

равновесное давление пара i -го вещества над идеальным раствором пропорционально мольной доле i -го вещества в жидком растворе.

Для двухкомпонентного раствора, содержащего нелетучее вещество, в литературе употребляют несколько *иную формулировку закона Рауля*:

относительное уменьшение давления пара над раствором, содержащим нелетучее вещество, равно мольной доле нелетучего вещества в растворе.

Это утверждение легко следует из (14.3). Действительно, согласно (14.3) для давления пара растворителя можно записать

$$p_2 = p_2^0 X_2 = p_2^0 (1 - X_1),$$

в котором индекс «1» относится к нелетучему соединению, а индекс «2» — к растворителю. Из последнего выражения сразу следует искомое выражение

$$(p_2^0 - p_2)/p_2^0 = X_1. \quad (14.4)$$

Выражение (14.3) можно получить и из равенства химических потенциалов i -го вещества в обеих фазах — жидкой (ж) и паровой (п) [1, 2]. Действительно

$$\mu_{iж} = \mu_{ip}, \quad (i = 1, 2).$$

В случае идеального раствора можно записать

$$\mu_{iж}^0 + R T \ln X_{iж} = \mu_{ip}^0 + R T \ln p_i.$$

Откуда

$$P_i = \exp\{[-(\mu_{ip}^0 - \mu_{iж}^0)]/RT\} \cdot X_{iж}. \quad (14.5)$$

Отсюда сразу следует закон Рауля. Действительно, соотношение (14.5) должно выполняться и для чистого i -го вещества, для которого $X_{i,j} = 1$. Это позволяет определить величину $\exp[-(\mu_{iп}^{\circ} - \mu_{iж}^{\circ})]/RT$ как

$$\exp[-(\mu_{iп}^{\circ} - \mu_{iж}^{\circ})]/RT = p_i^{\circ}, \quad (14.6)$$

что при подстановке в (14.5) позволяет получить выражение (14.3).

Пример зависимости давления насыщенного пара над раствором, подчиняющимся закону Рауля, приведен на рис. 14.1.

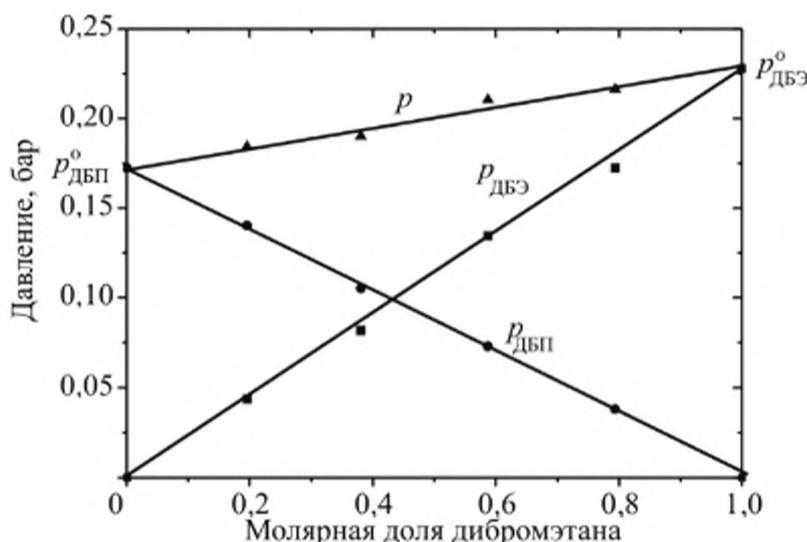


Рис. 14.1. Парциальные (p_i) и суммарное (p) давление насыщенных паров над жидкой смесью дибромэтана (ДБЭ) и дибромпропана (ДБП) при 85°C

14.3. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В ЖИДКОСТИ. ЗАКОН ГЕНРИ

Рассмотрим процесс растворения идеального газа в жидкости, например, азота в воде. Следует полагать, что чем больше давление газа над жидкостью, тем чаще молекулы газа проникают в жидкость. С другой стороны, молекулы растворенного газа способны вылетать из жидкости. В итоге установится равновесие, при котором число молекул, проникающих в жидкость, будет равно числу молекул, вылетающих из нее. Следовательно, мольная доля (X) растворенного в жидкости газа должна быть прямо пропорциональной парциальному давлению газа (p) над жидкостью:

$$X = K_r p, \quad (14.7)$$

где K_r называют *константой равновесия Генри*.

Это же уравнение можно получить и из равенства химических потенциалов, находящихся в равновесии газа в жидкости (ж) и в газовой фазе (г):

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$$

и, соответственно,

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ} + RT \ln X = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln p, \quad (14.8)$$

где $\mu_{\text{ж}}^{\circ}$ — химический потенциал индивидуального газообразного вещества в гипотетическом жидком состоянии при данной температуре, $\mu_{\text{г}}^{\circ}$ — стандартное значение химического потенциала газа при давлении, равном 1 бар. Отсюда легко следует уравнение (14.7), которое и представляет собой **закон Генри**. Константа Генри имеет вид

$$K_{\text{Г}} = \exp[-(\mu_{\text{ж}}^{\circ} - \mu_{\text{г}}^{\circ})/RT]. \quad (14.9)$$

Формулировка закона Генри в форме (14.7) включает в себя и закон Рауля в форме (14.3). Тем не менее, отказываться от использования закона Рауля не следует. Действительно, если утверждают, что некоторая система в определенном интервале концентраций подчиняется закону Рауля, то это означает, что коэффициент пропорциональности между парциальным давлением насыщенных паров некоторого вещества и его содержанием в жидком растворе равен давлению насыщенных паров над чистой жидкостью. В то же время утверждение о том, что некоторая система подчиняется закону Генри, то это еще ничего не говорит о величине $K_{\text{Г}}$.

14.4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКОСТЬ – ПАР». ПОЛНАЯ СМЕШИВАЕМОСТЬ В ОБЕИХ ФАЗАХ

В этом разделе мы проанализируем зависимости полного давления пара над жидкой смесью от состава как жидкой, так и газовой фазы.

Рассмотрим раствор двух жидкостей, который будем считать идеальным. Например, идеальной можно считать смесь толуол (вещество 1) — бензол (вещество 2). Обычно индекс 2 приписывают тому веществу, давление паров которого при одинаковой температуре выше, чем у второго вещества, или ниже температура кипения. В рассматриваемом нами случае в качестве второго соединения следует взять бензол.

Пусть жидкая смесь с мольной долей второго вещества X_2 находится в равновесных условиях при некоторой температуре T . Интересно отметить, что, несмотря на идеальность жидкости и газа, их составы различаются. Это связано с тем, что давления насыщенных паров обоих веществ над жидкой смесью не одинаковы. Можно полагать, что в газовой фазе по сравнению с жидкостью будет больше

того вещества, давление насыщенных паров которого над чистой жидкостью больше.

Для описания жидкой смеси воспользуемся законом Рауля. Для обоих веществ можно написать выражения для парциальных давлений в газовой фазе:

$$p_1 = p_1^0 X_{1ж}, p_2 = p_2^0 X_{2ж}, \quad (14.10)$$

где $X_{1ж}$ и $X_{2ж}$ — мольные доли веществ в жидкой смеси. Полное давление растворенных веществ над раствором равно сумме парциальных давлений p_1 и p_2 :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 X_{1ж} + p_2^0 X_{2ж} = p_1^0 + X_{2ж} (p_2^0 - p_1^0), \quad (14.11)$$

где в соответствии с (14.2) $X_{1ж}$ заменено на $1 - X_{2ж}$. Зависимости (14.10) и (14.11) представляют собой прямые линии (см. рис. 14.1), что является прямым подтверждением идеальности рассматриваемых растворов.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости полного давления над раствором от состава в газовой фазе. В газовой фазе отношение мольных долей, $X_{1п}$ и $X_{2п}$, равно отношению парциальных давлений этих соединений:

$$X_{1п}/X_{2п} = p_1/p_2 = p_1^0 X_{1ж}/p_2^0 X_{2ж} = (p_1^0/p_2^0) \cdot (X_{1ж}/X_{2ж}). \quad (14.12)$$

Из уравнения (14.12) видно, что мольный состав газовой фазы идеального раствора не совпадает с мольным составом жидкой фазы: отношение мольных долей обоих веществ в газовой фазе в p_1^0/p_2^0 раз отличается от соответствующего отношения для жидкой фазы.

Заменив в выражении (14.12) $X_{1п}$ на $1 - X_{2п}$ и $X_{1ж}$ на $1 - X_{2ж}$, так как сумма мольных долей в обеих фазах равна единице, получим уравнение, связывающее $X_{2ж}$ с $X_{2п}$:

$$X_{2ж} = \frac{X_{2п} p_1^0}{p_2^0 - X_{2п} (p_2^0 - p_1^0)}. \quad (14.13)$$

Подставляя (14.13) в (14.11), находим связь между полным давлением в газовой фазе и ее составом

$$p = \frac{p_2^0 p_1^0}{p_2^0 - X_{2п} (p_2^0 - p_1^0)}. \quad (14.14)$$

Видно, что полное давление нелинейно зависит от состава газовой фазы.

Информация о составе пара и жидкости имеет важное значение при разделении смесей двух веществ путем их **перегонки**, которая заключается в испарении жидкой смеси с последующей конденса-

цией паровой фазы. Для этого обычно строят фазовые диаграммы. Чаще всего встречаются такие диаграммы:

- равновесное давление пара — состав при $T = \text{const}$;
- равновесная температура — состав при $p = \text{const}$;
- равновесный состав газа — равновесный состав жидкости при $T = \text{const}$.

Для диаграмм первых двух типов вдоль оси абсцисс одновременно откладывают мольную долю второго вещества в паре, $(X_{2п})$, и в жидкости, $(X_{2ж})$, с общим обозначением X_2 .

На диаграммах «давление — состав» кривая жидкости $p(X_{2ж})$ описывает зависимость полного равновесного давления пара от состава жидкости при фиксированной температуре всей системы, а кривая пара $p(X_{2п})$ описывает зависимость полного равновесного давления пара от состава паровой фазы при той же фиксированной температуре. На таких диаграммах кривая жидкости лежит выше кривой пара.

На диаграммах «температура — состав» кривая пара $T(X_{2п})$ описывает зависимость равновесной температуры от состава пара при фиксированном давлении пара, а кривая жидкости $T(X_{2ж})$ описывает зависимость равновесной температуры системы от состава жидкой фазы при том же постоянном значении давления пара. Очевидно, что постоянство общего давления пара над жидкой фазой соответствует ситуации, когда наблюдают кипение жидкости при обозначенном давлении: кипение начинается, когда давление насыщенного пара внутри пузырька соответствует внешнему давлению. Поэтому фазовые диаграммы рассматриваемого типа называют **диаграммами кипения**. Очевидно также, что на диаграммах кипения кривая пара проходит выше кривой жидкости.

В качестве примера на рис. 14.2 приведена диаграмма «температура — состав» для системы «толуол — бензол» при фиксированном давлении $53,3 \cdot 10^3$ Па (400 тор). Видно, что обе кривые образуют фигуру, которая называется «линза» (а также «сигара» или «рыбка»). Каждая точка на фазовой диаграмме позволяет извлечь количественную информацию о фазовом состоянии системы. Поэтому каждую точку на фазовой диаграмме называют **фигуративной**.

Если фигуративная точка расположена над кривой пара, например точка *A* на рис. 14.2, то система находится только в парообразном состоянии. В соответствии с правилом фаз у нее три независимых степени свободы, например, p , T и X_2 . Ниже кривой жидкости (точка *G*) система находится только в жидком состоянии. В этом случае она обладает также тремя степенями свободы.

Представляет интерес область фигуративных точек, заключенная между кривыми жидкости и пара. Для описания этой области рассмотрим последовательное охлаждение исходной газообразной сис-



Рис. 14.2. Диаграмма состояния «температура – состав» для системы «толуол–бензол» при общем давлении 0,53 бар (диаграмма кипения при указанном давлении)

темы, состояние которой изначально описывается точкой A . В точке A давление выше значения 0,53 бар. По мере охлаждения системы изображающая фигуративная точка движется вертикально вниз до пересечения с кривой пара — точка B , в которой давление становится равным 0,53 бар.

В этой точке система становится двухфазной, хотя количество жидкой фазы пока близко к нулю. Последующее понижение температуры, например, до значения, соответствующего температуре в фигуративной точке C , происходит в двухфазной области. Здесь система имеет две термодинамические степени свободы. Поэтому фигуративная точка C соответствует состоянию, для которого состав системы в целом — и жидкой, и газовой фаз — соответствует значению абсциссы $X_2(C)$. Однако одновременно эта точка не отвечает какому-либо одному однофазному состоянию системы, но позволяет получать информацию о составе обеих сосуществующих фаз (жидкой и газовой).

Чтобы найти состав каждой фазы, через точку C проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с границами области в точках E и D . Отрезок ED , представляющий собой часть прямой, проведенной параллельно оси абсцисс через фигуративную точку до пересечения с ближайшими линиями кривых фазового равновесия, ограничивающими область с фигуративной точкой, называется **нодой (коннодой)**. Значение абсциссы в точках E и D — $X_2(E)$ и $X_2(D)$ — соответствует составу жидкой (точка E) и газовой (точка D) фаз. Фигуративная точка, характеризующая газовую фазу, движется

вдоль кривой пара, а фигуративная точка жидкой фазы движется вдоль кривой жидкости.

Пользуясь рассматриваемой диаграммой, наряду с составом отдельных фаз в точке C можно определить и относительное количество каждой из фаз.

Предположим, что количество вещества в исходной газообразной системе (точка A) равно одному молю. Тогда количество второго вещества равно $X_2(A)$ или, что то же самое, $X_2(C)$, где $X_2(C)$ — значение абсциссы в точке C . При охлаждении системы до температуры, соответствующей точке C , количество молей в газовой фазе будет равно некоторой величине, которую обозначим через $n_{\text{г}}$, а ее состав будет определяться значением абсциссы в точке D . Количество молей жидкой фазы обозначим через $n_{\text{ж}}$, а состав этой фазы будет определяться значением на оси абсцисс в точке E . Учитывая, что общее количество молей вещества в обеих фазах равно единице и что количество второго вещества в обеих фазах равно $X_2(C)$, получаем следующую систему уравнений

$$n_{\text{г}} + n_{\text{ж}} = 1, \quad (14.15)$$

$$X_2(D)n_{\text{г}} + X_2(E)n_{\text{ж}} = X_2(C). \quad (14.16)$$

Из нее легко найти, что

$$\frac{n_{\text{г}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{X_2(C) - X_2(E)}{X_2(D) - X_2(C)}. \quad (14.17)$$

Полученная формула отражает **правило рычага**: отношение количества молей вещества в газовой и жидкой фазах обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые фигуративная точка C делит ноду ED .

Правило рычага применимо не только к рассмотренной диаграмме, но вообще к диаграммам самых различных типов, в которых имеются кривые фазового равновесия, выделяющие области равновесного сосуществования двух фаз.

Перейдем к рассмотрению диаграмм «давление — состав» для бинарных жидких растворов. В качестве примера на рис. 14.3 изображена рассчитанная фазовая диаграмма той же системы «толуол — бензол» в предположении идеальности жидкой и газовых фаз и при фиксированной температуре, равной 41°C . Из рисунка видно, что даже в случае идеальных растворов состав газовой фазы может не совпадать с составом жидкой фазы. Если, например, взять жидкую смесь с 20 мол. % бензола, то в парах уже будет около 42 мол. % бензола. Если отобрать газовую фазу и сконденсировать ее, уменьшая объем, то для этой смеси содержание бензола в паре достигнет уже

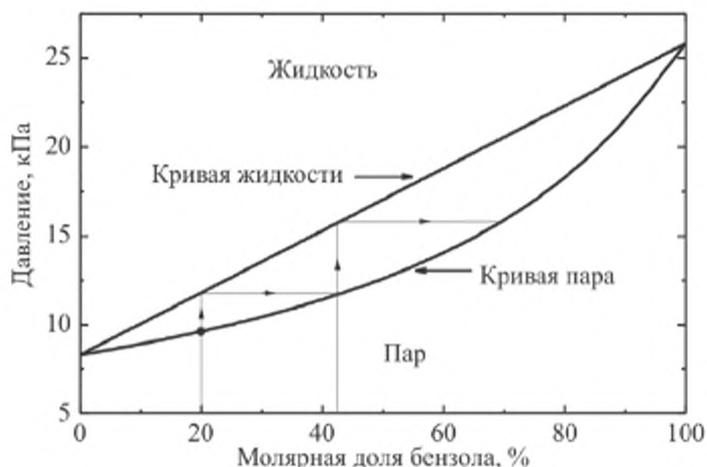


Рис. 14.3. Фазовая диаграмма «давление – состав» для системы «толуол – бензол» при температуре 41 °С
Показано также разделение перегонкой жидкой смеси, содержащей исходно 20 мол. % бензола

70%. На свойстве различия состава смесей в жидкости и газе и основан метод разделения смесей путем перегонки: повторяя последовательно несколько раз процедуру отбора газовой смеси и ее конденсации, можно получить достаточно чистый конечный продукт.

На рис. 14.3 изображена одна из наиболее простых фазовых диаграмм, примеры более сложных диаграмм для неидеальных растворов приведены на рис. 14.4: на рис. 14.4, а — диаграмма «температура — состав» при $p = \text{const}$, а на рис. 14.4, б — диаграмма «давление — состав» при $T = \text{const}$ для одной и той же жидкой смеси. На диаграмме температура (температура кипения) — состав кривая пара расположена выше кривой жидкости, так как пар существует при более высокой температуре, а на диаграмме «давление — состав» —

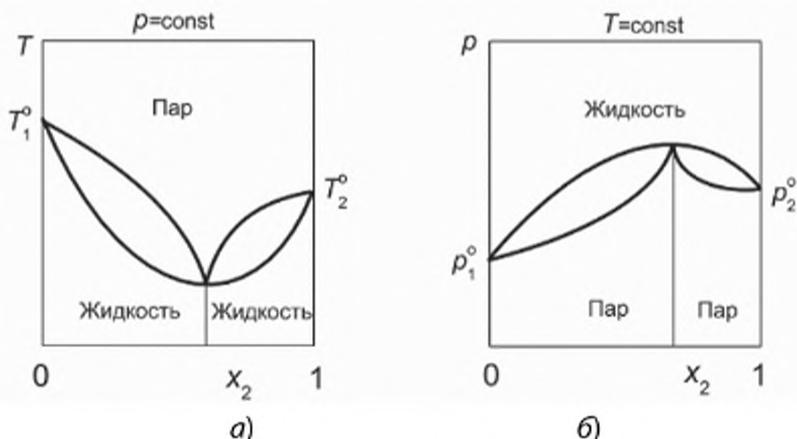


Рис. 14.4. Диаграммы:
а — «температура (кипения) – состав» при $p = \text{const}$; б — «давление – состав» при $T = \text{const}$ для неидеальных жидких растворов

наоборот, кривая пара расположена ниже кривой жидкости, так как для образования жидкости требуется более высокое давление. Видно, что каждая из диаграмм состоит из двух лунок. Количество вещества в паре и жидкости для фигуративных точек, расположенных внутри лунок, также можно определить по правилу рычага. Обратим внимание на точку вблизи середины диапазона изменения состава, в которой кривые жидкости и пара соприкасаются. В этой точке состав пара и жидкости одинаков. Смесь, в которой состав пара и жидкости одинаков, называют **азеотропной**. Такую смесь с помощью перегонки разделить невозможно.

Хорошо известна азеотропная смесь «этиловый спирт – вода» с объемной долей спирта около 96%.

14.5. ЭБУЛИОСКОПИЯ

Из опыта известно, что если в жидкости растворено нелетучее соединение, то температура кипения жидкости повышается. Это явление называется **эбулиоскопией**. Объяснить его достаточно просто, так как при растворении нелетучего вещества мольная доля молекул жидкости на поверхности смеси понижается. Это означает, что число молекул жидкости, вылетающее в газовую фазу, уменьшается по сравнению с чистой жидкостью, что приводит к уменьшению полного давления насыщенных паров жидкости. В то же время и чистая жидкость, и ее смесь должны кипеть при одном и том же давлении паров, необходимом для образования пузырьков. Поэтому для повышения давления паров в случае раствора нелетучего соединения необходимо повысить температуру раствора, чтобы увеличить поток молекул растворителя в газовую фазу. Рассчитаем это повышение температуры, предполагая низкой концентрацию (мольную долю X_1) добавленного нелетучего вещества.

Для этого воспользуемся выражением (13.12), которое описывает зависимость давления над чистым растворителем от температуры. Запишем (13.12) в условиях кипения

$$\frac{d \ln p}{dT} = \Delta H_{\text{кип}}^{\circ} / RT_{\text{кип}}^2. \quad (14.18)$$

В конечных разностях это соответствует отношению

$$\frac{\ln(p/p^{\circ})}{\Delta T} = \Delta H_{\text{кип}}^{\circ} / RT_{\text{кип}}^2, \quad (14.19)$$

где ΔT мало по сравнению с $T_{\text{кип}}$. Следовательно, если изменить давление паров растворителя в p/p° раз, то необходимо изменить температуру системы на величину

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{кип}}^0} \ln(p/p^0). \quad (14.20)$$

Таким образом, повышение температуры чистого растворителя на величину ΔT приводит к некоторому повышению давления его паров. Введение же нелетучего вещества снижает давление паров. Действительно, согласно закону Рауля давление паров растворителя над раствором при температуре кипения уменьшается и равно

$$p = p^0(1 - X_1). \quad (14.21)$$

Следовательно,

$$\ln(p/p^0) = \ln(1 - X_1) \approx -X_1. \quad (14.22)$$

Таким образом, чтобы поднять давление паров растворителя до значения давления кипения, т.е. p^0 , необходимо увеличить температуру системы на величину ΔT , равную

$$\Delta T = (RT_{\text{кип}}^2/\Delta H_{\text{кип}}^0)X_1. \quad (14.23)$$

Обычно используют приближенное значение X_1 , выраженное через моляльность раствора m_1 . Обозначим через n_1 количество молей нелетучего вещества, растворенного в 1 кг растворителя, а через N — количество молей растворителя в 1 кг. Тогда

$$X_1 = n_1/(n_1 + N) \approx n_1/N = n_1/(1\text{кг}/M) = n_1M/1\text{кг} = m_1M, \quad (14.24)$$

где M — молекулярная масса растворителя, кг/моль. С учетом (14.24) выражение (14.23) запишется так

$$\Delta T = Em, \quad (14.25)$$

где E — эбулиоскопическая постоянная, равная

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M}{\Delta H_{\text{кип}}^0}. \quad (14.26)$$

Метод эбулиоскопии можно использовать для определения молекулярных весов растворенных веществ. Действительно, зная E и измеряя ΔT , можно определить моляльность раствора, а зная массу растворенного вещества, можно далее легко рассчитать его молекулярную массу. Для воды $E = 0,529$ и $E = 6,09$ для камфоры. Для более точного определения молекулярной массы желательнее использовать вещества с возможно большими значениями величины E .

14.6. КРИОСКОПИЯ. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКАЯ СМЕСЬ — КРИСТАЛЛ»

При замораживании растворы ведут себя противоположно растворам при кипении: температура замерзания растворов понижается по сравнению с чистым растворителем. Важно отметить, что обычно при замораживании растворов сначала в осадок выпадают кристаллы чистого растворителя, которые не содержат или содержат очень малые количества растворенного вещества. Дело в том, что каждое чистое вещество в кристаллическом состоянии имеет строго упорядоченную структуру. Если в этой структуре будет находиться чужеродная молекула, то это приведет к нарушениям в идеальной структуре и, как следствие, к увеличению внутренней энергии кристалла. Таким образом, внедрение в идеальный кристалл чужеродных молекул невыгодно по энергетическим соображениям. Тем не менее, если количество таких чужеродных молекул невелико, то их можно разместить в кристалле большим числом способов. Следовательно, внедрение примесей выгодно с энтропийной точки зрения. Поэтому некоторое количество примесных молекул в кристалле может находиться и их концентрация будет определяться конкуренцией энтальпийного и энтропийного факторов.

Понижение температуры замерзания растворов можно объяснить следующим образом. Рассмотрим равновесие чистой жидкости с ее кристаллом при температуре плавления. Равновесие всегда имеет динамическую природу: одни молекулы с поверхности кристалла уходят в раствор, а другие из раствора приходят на их место. В равновесии число этих молекул одинаково: сколько молекул уходит, столько и приходит. Если же кристалл чистого вещества поместить в какой-либо жидкий раствор, в котором это же вещество выступает в роли растворителя, то по сравнению с чистой жидкостью при той же температуре количество молекул, уходящих с поверхности кристалла, будет превосходить число молекул, приходящих к кристаллу из раствора, так как концентрация молекул растворителя в растворе меньше. Кристалл начнет растворяться. Для предотвращения растворения необходимо понизить температуру системы. С понижением температуры скорость ухода молекул с поверхности кристалла замедлится, так как на испарение необходимо затрачивать энергию, а скорость прихода молекул практически не изменится, так как скорость прихода молекул зависит от молекулярной подвижности. В итоге можно так понизить температуру, что скорости процессов растворения кристалла и его роста сравняются. Заметим, что кристалл растворителя, полученный в растворе, будет плавиться при обычной температуре, если его вынуть из раствора.

Величину понижения температуры ΔT можно оценить по аналогии с рассмотрением явления эбулиоскопии. Заметим, что величина

отношения p/p^0 в (14.20) аналогична мольной доле чистого растворителя в явлении криоскопии. Поэтому, заменяя величину p/p^0 в (14.20) на мольную долю растворителя, можно найти, что температура замерзания растворителя при растворении в нем небольших добавок растворенных веществ изменяется на величину

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} Mm = -Km, \quad (14.27)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления чистого растворителя; M — молекулярная масса растворителя, кг/моль; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления; m — моляльность раствора; K — криоскопическая постоянная.

Для воды $K = 1,84$, для камфоры $K = 40$. Отметим, что криоскопические константы значительно больше эбулиоскопических. Поэтому криоскопический метод является более чувствительным, чем эбулиоскопический, и для определения молекулярных масс его используют чаще.

При исследовании раствора, состоящего из двух смешивающихся между собой жидкостей в широком диапазоне (0 — 100%) состава, можно наблюдать зависимость температуры замерзания от состава. В качестве примера на рис. 14.5 приведена зависимость температур замерзания расплава (т.е. тоже раствора) смеси солей «KCl — AgCl» от состава смеси. Видно, что температура плавления KCl в смеси с AgCl может меняться от 770 °C (точка Q) до 310 °C (точка E), т.е. на очень значительную величину. Точка E соответствует минимально возможной температуре плавления смеси и носит название **эвтектической**. Слово «эвтектика» означает легкоплавящийся.

Опишем некоторые свойства смеси, представленной на рис. 14.5. Кривую $QDEP$ называют кривой **ликвидуса**, так как выше кривой ликвидуса система представляет собой однофазную жидкую смесь (жидкий расплав). Например, таково состояние системы в точке A . Прямую $SNER$ называют прямой **солидуса**, так как ниже этой прямой система представляет собой твердую смесь кристаллов двух чистых веществ. Например, точке K соответствует смесь кристаллов чистых KCl и AgCl. В точке C система представляет собой двухфазную смесь твердых кристаллов KCl и жидкого раствора, состав которого определяется пересечением ноды с кривой ликвидуса в точке D . В точке E система находится в жидком состоянии с эвтектическим составом, содержащим около 70 мол.% AgCl. В точке N система состоит из жидкой эвтектики и кристаллов KCl.

Эвтектическая смесь представляет собой механическую смесь мелких кристаллов обоих веществ в чистом состоянии. Если разделить эту смесь на чистые вещества, то каждое из веществ плавится

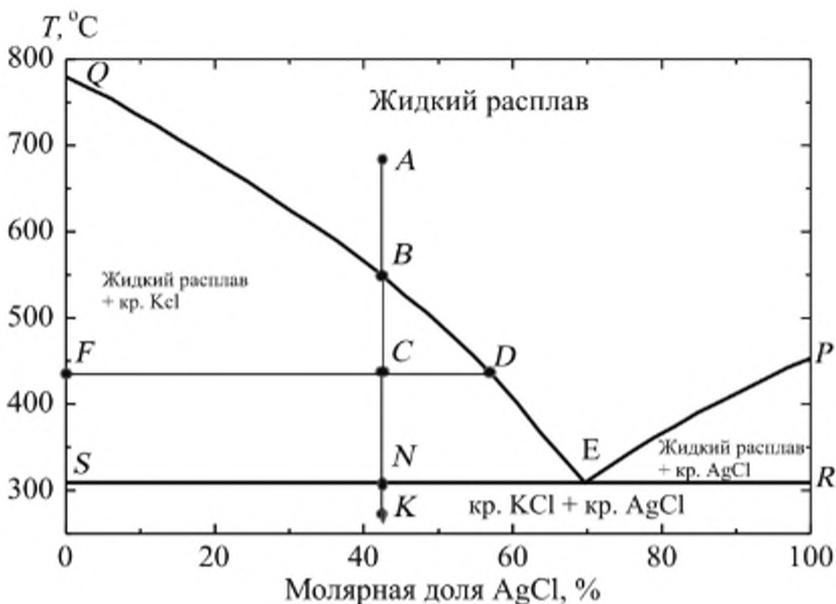


Рис. 14.5. Диаграмма плавкости системы «KCl – AgCl» при постоянном давлении

при своей обычной температуре плавления. Поэтому возникает вопрос, почему же в эвтектической смеси плавление начинается при более низких температурах? Это можно объяснить тем, что на поверхности кристаллов всегда имеют место флуктуации, когда возникают мельчайшие капли расплавленного вещества. Если кристаллы различных веществ находятся в соприкосновении друг с другом, то эти мельчайшие капли сливаются и образуют расплав. Если температура равна или выше $T_{\text{эвт}}$, то возникающая флуктуация не исчезает и начинается образование расплава. Расплав из микроскопических зародышей распространяется на весь образец за счет резкого возрастания энтропии расплава; в отличие от кристаллов в расплаве имеется возможность молекулам одного из веществ занять большое число мест.

Эвтектические смеси широко используют для понижения температуры плавления. Например, хорошо известна смесь льда и поваренной соли, которую используют для хранения продуктов при температуре ниже температуры плавления чистого льда или для очистки тротуаров от снега при не очень больших морозах.

В случае смесей иных веществ фазовые диаграммы плавкости могут иметь намного более сложный вид, чем представленный на рис. 14.5.

Диаграммы плавкости очень важны во многих областях не только науки, но и практики. Например, без знания диаграмм плавкости смесей железа и углерода нельзя варить хорошие стали и т.п.

14.7. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель и разделяющие чистый растворитель и раствор (или растворы с различной концентрацией). Молекулы растворителя проникают сквозь мембрану в одну и другую сторону с одинаковой эффективностью. Однако в случае чистого растворителя концентрация молекул выше, чем в случае раствора, поэтому поток молекул со стороны чистого растворителя больше. В этом случае объем растворителя будет уменьшаться, а объем раствора будет возрастать. В ситуации, изображенной на рис. 14.6, уровень жидкости в правом колене будет повышаться, если к поршню не прикладывать дополнительно давление. Работа, связанная с повышением уровня жидкости, осуществляется за счет охлаждения окружающей среды. Явление осмоса имеет очень важное значение в биологических системах, в которых роль полупроницаемых мембран играют клеточные оболочки, а в качестве растворителя выступает вода. Чтобы не происходило механического разрушения живых клеток благодаря проникновению в клетки излишней воды, необходимо, чтобы вода внутри клеток находилась в равновесии с водой в межклеточном пространстве. С этой целью раствор для инъекций готовят не на чистой воде, а на физиологическом растворе, в котором на 1 л раствора приходится 9 г NaCl.

Рассмотрим явление осмоса более подробно на примере системы, состоящей из чистого растворителя и раствора, разделенных полупроницаемой мембраной (рис. 14.6). Чтобы сохранить уровень жидкости в правом колене в начальном положении, к раствору прикладывают дополнительное давление π , которое усиливает поток молекул растворителя в чистую жидкость. В равновесии потоки молекул растворителя уравниваются. Приложенное к раствору давление π для равновесной ситуации и называют **осмотическим давлением**. В отсутствии полупроницаемых мембран осмотическое давление не проявляется.

Если концентрации воды по обе стороны мембраны отличаются не сильно, то давление должно быть пропорционально разности концентраций воды в обеих частях системы. Выразим концентрации через мольные доли и учтем далее, что сумма мольных долей в растворе растворителя (X_2) и растворенного вещества (X_1) равна единице. Можно утверждать, что прикладываемое давление π должно быть пропорционально разности $1 - X_2$ (в малом все линейно), где 1 и X_2 — мольные доли воды в чистой воде и в растворе соответственно. Следовательно, прикладываемое к растворителю давление должно быть пропорционально мольной доле растворенного вещества:

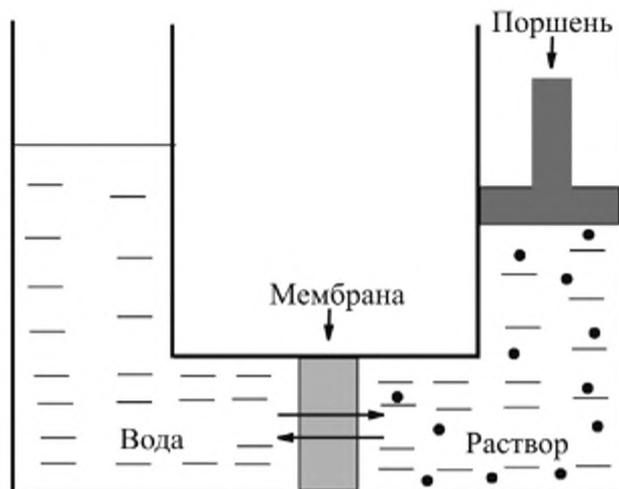


Рис. 14.6. Схема устройства для наблюдения осмотического давления

$$\pi \sim 1 - X_2 = X_1.$$

Заметим, что при малых значениях X_1 молярная доля и концентрация растворенного вещества C пропорциональны друг другу (см. выражение (8.34)). Тогда получаем

$$\pi \sim C.$$

Если сравнить последнее выражение с уравнением состояния идеального газа (8.18), которое также связывает давление и концентрацию, то можно предположить, что коэффициент пропорциональности между π и C также должен включать множитель RT , что необходимо сделать и из соображений размерности:

$$\pi \sim CRT.$$

Ниже мы покажем, что коэффициент пропорциональности между π и CRT равен единице. Следовательно, осмотическое давление определяется выражением

$$\pi = CRT. \quad (14.28)$$

Из (14.28) следует, что осмотическое давление численно равно давлению, которое производил бы идеальный газ, взятый в концентрации, равной концентрации растворенного вещества.

Найдем путем более строгого рассмотрения величину давления, которое нужно приложить к раствору для достижения равновесия с находящимся за мембраной чистым растворителем. Химический потенциал растворителя в растворе равен

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2, \quad (14.29)$$

где μ_2^0 — химический потенциал чистого растворителя. Отсюда

$$\mu_2^0 - \mu_2 = -RT \ln X_2.$$

Если раствор близок к идеальному и мольная доля растворенного вещества невелика, то можно записать

$$\mu_2^0 - \mu_2 = -RT \ln X_2 \approx RT X_1, \quad (14.30)$$

где X_1 — мольная доля растворенного вещества.

Теперь можно поставить вопрос о том, какое давление p следует приложить к раствору, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя. Согласно (12.12) изменение μ конденсированного вещества под влиянием давления определяется величиной

$$\Delta\mu = \Delta p \bar{V}, \quad (14.31)$$

где \bar{V} — мольный объем растворителя. Отсюда получаем

$$\Delta\mu = (p - p^0) \bar{V} = \pi \bar{V}, \quad (14.32)$$

где p^0 — давление, равное 1 бар. Поскольку по определению осмотическое давление π равно

$$\pi = p - p^0,$$

приравнивая выражения (14.32) и (14.30), находим

$$\pi \approx RT X_1 / \bar{V} = CRT, \quad (14.33)$$

где C — концентрация растворенного вещества, выраженная в молях на м^3 . Таким образом, выражение (14.33) описывает осмотическое давление в идеальном растворе. Несмотря на то, что выражение для расчета величины осмотического давления совпадает формально с формулой для парциального давления газов, реального давления растворенные вещества не создают.

Заметим, что осмос широко используется в технике. Например, это же явление, но уже под названием **обратный осмос**, используют для опреснения морской воды с помощью специальных полимерных мембран. В этом случае к морской воде прикладывается давление большее, чем рассчитываемое по формуле (14.33). Тогда вода из солевого раствора проходит через полупроницаемую мембрану более эффективно и тем самым достигается опреснение морской воды.

14.8. АКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

На практике приходится иметь дело как с разбавленными, так и с концентрированными растворами. В разбавленных растворах молекулы растворенного вещества взаимодействуют в основном только

с молекулами растворителя и практически не взаимодействуют друг с другом, а в концентрированных растворах дело обстоит совсем наоборот. Это приводит к тому, что химический потенциал, записанный в форме (14.1), неверно описывает поведение растворенных веществ в их концентрированных растворах. Точный учет взаимодействий между растворенными молекулами — чрезвычайно сложная задача, не имеющая универсальных решений. Поэтому для описания термодинамических свойств концентрированных растворов был использован другой путь, который основан на получении и обработке экспериментальной информации для каждой конкретной системы. Чтобы избежать разнообразия в математическом описании химических процессов, было предложено считать, что химический потенциал вещества в концентрированных растворах имеет формально такую же форму записи, как и в разбавленных (см. (14.1)), но только вместо мольной доли решено было использовать величину, называемую **активностью** (a), в которую включается влияние взаимодействий между растворенными частицами

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (14.34)$$

Чтобы наглядно представлять себе отличие активности от мольной доли, активность часто записывают в виде соотношения

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (14.35)$$

где коэффициент γ_i носит название **коэффициента активности**.

Коэффициенты активности обычно определяются экспериментально. Только в редких случаях удается рассчитать их теоретически. Самый простой метод определения коэффициентов активности — по парциальному давлению пара над смесью жидкостей. Парциальное давление пара исследуемого вещества можно рассчитать, измерив состав пара и его полное давление. Обычно пар можно считать идеальным газом. Если бы жидкая смесь была идеальной, то тогда парциальное давление растворенных веществ подчинялось бы закону Рауля. В случае неидеальных растворов, используя представления об активности, можно выразить парциальное давление пара через активности веществ в растворе и через коэффициенты активности в форме

$$p_i = p_i^\circ a_i = p_i^\circ \gamma_i X_i \quad (14.36)$$

Зная p_i , p_i° и X_i , легко рассчитать коэффициент активности γ_i .

14.9. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРАХ

Описание химических равновесий в идеальных растворах мало отличается от описания газофазных равновесий. Пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Химический потенциал i -го растворенного вещества согласно (14.1) имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln X_i.$$

По аналогии с газовой фазой константу равновесия, выраженную через мольные доли, для реакции запишем в форме

$$K_X = \prod_i (X_i)^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^{\circ} / (RT)], \quad (14.37)$$

где величина

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ} -$$

стандартное изменение функции Гиббса в реакции.

При рассмотрении химических реакций в растворах в качестве параметра, определяющего содержание i -го вещества в системе, нередко используют не его мольную долю, а концентрацию C_i , которую обычно выражают в единицах моль/л. В случае слабоконцентрированных растворов величина C_i пропорциональна X_i (см. (8.34)). Химический потенциал можно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln C_i, \quad (14.38)$$

где μ_i^* — стандартное значение химического потенциала растворенного вещества в растворе с концентрацией 1 моль/л.

Для описания химического равновесия в растворах по аналогии с газофазными реакциями получаем

$$K_C = \prod_i (C_i)^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^{\circ} / (RT)], \quad (14.39)$$

где величина

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^* -$$

стандартное изменение функции Гиббса в реакции. В качестве стандартного состояния выбирают гипотетический идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л.

Полученные выше соотношения (14.34) и (14.35) позволяют рассматривать химические процессы в неидеальных растворах по аналогии с идеальными. Константа равновесия химической реакции в терминах активности имеет вид

$$K_a = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i X_i)^{\nu_i} = K_\gamma K_X = \exp[-\Delta_r G^\circ / (RT)], \quad (14.41)$$

где

$$K_\gamma = \prod_i (\gamma_i)^{\nu_i}, \quad K_X = \prod_i (X_i)^{\nu_i}. \quad (14.42)$$

Аналогичным образом поступают и в том случае, когда концентрация выражается в моль/л. Тогда

$$K_a = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i C_i)^{\nu_i} = K_\gamma K_C, \quad (14.43)$$

где

$$K_\gamma = \prod_i (\gamma_i)^{\nu_i}, \quad K_C = \prod_i (C_i)^{\nu_i}. \quad (14.44)$$

Коэффициенты активности γ_i и константы K_γ в выражениях (14.42) и (14.44), конечно, различны.

В случае системы, состоящей из неидеальных газов, химический потенциал i -го вещества (но не уравнение Клапейрона — Менделеева или другое уравнение состояния!) записывают через **летучесть** (f_i), которую вводят вместо парциального давления p_i для учета взаимодействия молекул друг с другом

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i. \quad (14.45)$$

Отличие летучести от давления характеризуют коэффициентом летучести (γ_i)

$$f_i = \gamma_i p_i. \quad (14.46)$$

Константа равновесия выглядит аналогичным (14.41) образом:

$$K_a = \prod_i (f_i)^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i p_i)^{\nu_i} = K_\gamma K_p = \exp[-\Delta_r G^\circ / (RT)]. \quad (14.47)$$

Практически летучесть используется при больших давлениях реагирующих газов.

Литература

1. *Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н.* Термодинамика для химиков. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: КолосС, 2004.
2. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966.

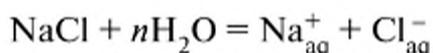
ГЛАВА 15

ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

15.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Под **электролитом** понимают жидкие или твердые вещества, обладающие преимущественно ионной проводимостью.

Большую группу электролитов составляют вещества, молекулы которых при помещении в раствор способны распадаться (диссоциировать) на отдельные ионы. В качестве примеров таких электролитов можно привести соль — хлористый натрий NaCl, кислоты — соляную HCl или серную H₂SO₄, основания (щелочи) — NaOH и т.п. Диссоциация молекул электролитов в растворе на отдельные ионы происходит обычно под влиянием молекул растворителя, которые окружают получающиеся при этой диссоциации ионы. Поэтому реакцию, происходящую при помещении хлористого натрия в воду, можно записать в виде химического уравнения



В этой записи индекс «aq» («акватированный») означает, что ионы натрия и хлора окружены молекулами воды. Молекулы воды, ближайшие к центральному иону, и ион связаны друг с другом достаточно прочными химическими связями.

Явление образования в процессе растворения комплексов ион—молекулы растворителя называют процессом **сольватации**. Если растворителем является вода, то этот процесс называют процессом **гидратации (акватации)**. Молекулы воды, окружающие ионы, обычно называют гидратной оболочкой иона. В общем случае растворителя произвольной природы молекулы растворителя, прочно связанные с ионом, называют **сольватной оболочкой** иона. Молекулы растворителя, непосредственно связанные с центральным ионом, образуют первую сольватную (гидратную в случае воды) оболочку. Далее следует вторая сольватная оболочка и т.д.

Электролиты подразделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты практически нацело диссоциируют в растворах на отдельные ионы. В случае сильных электролитов молекулы растворителя нередко образуют настолько прочные комплексы с заряженными частицами, что энергия образования этих комплексов

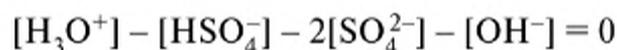
значительно превосходит энергию связей внутримолекулярного межмолекулярного взаимодействия в исходных молекулах. В случае слабых электролитов диссоциация на отдельные ионы происходит при растворении лишь частично. Примером слабого электролита может служить уксусная кислота.

Растворы электролитов *электронейтральны*, так как невозможно создать раствор из одинаково заряженных ионов, и поэтому концентрация положительных зарядов обязана быть равной концентрации отрицательных зарядов. При рассмотрении электронейтральности раствора нужно обращать внимание на величину электрического заряда рассматриваемой частицы. Если заряд i -й частицы обозначить через Z_i , то создаваемая ей концентрация заряда равна $Z_i C_i$, где C_i — реальная концентрация i -й частицы. Отметим, что заряд включает в себя и знак заряда. Например, если в растворе присутствует частица SO_4^{2-} с концентрацией C , то создаваемая ей концентрация электрического заряда будет равна $-2C$.

Итак, суммарная концентрация электрических зарядов в растворе всегда должна быть равна нулю, что можно записать в виде уравнения

$$\sum_i Z_i C_i = 0.$$

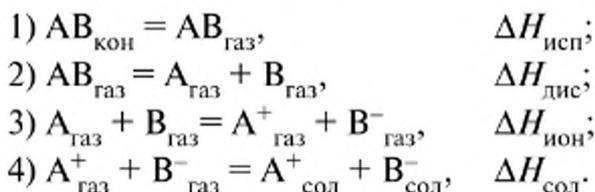
Например, при диссоциации серной кислоты уравнение электронейтральности будет выглядеть так:



Уравнение электронейтральности следует учитывать при рассмотрении процессов, происходящих в растворах электролитов.

15.2. СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ

Диссоциацию конденсированного вещества АВ на отдельные ионы в растворе для удобства количественного рассмотрения всего процесса в целом можно представить в виде суммы последовательных реакций:



Первая реакция представляет собой реакцию испарения или возгонки конденсированного вещества, вторая реакция — диссоциации на отдельные незаряженные фрагменты в газовой фазе, третья реакция — перенос электрона между частицами А и В также в газовой

фазе и четвертая реакция — сольватации ионов, переносимых в жидкий раствор из газовой фазы.

Ранее при расчете термодинамических параметров сольватации отдельных ионов применялись умозрительные схемы для разделения величин, характеризующих совместный процесс сольватации катионов и анионов, и отнесения значений отдельно к катионам и анионам. Но в настоящее время разработаны методы, позволяющие проводить измерения термодинамических параметров сольватации отдельных протонов в отсутствие противоионов, что позволило рассчитать абсолютные значения для ряда других ионов [1, 2]. Термодинамические параметры отдельных ионов приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

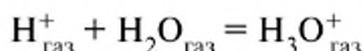
Стандартные изменения энтальпии, энтропии и функции Гиббса процесса акватации некоторых простых ионов*

№	Ион	$r_{кр}$, нм по Гольдшмидту	$-\Delta_s G$ кДж/моль	$-\Delta_s H$ кДж/моль	$-\Delta_s S$ Дж/(моль·К)
1	H ⁺		1104,5	1150,1	152,943
2	Li ⁺	0,06	529,4	578,9	166,024
3	Na ⁺	0,097	423,8	463,5	133,154
4	K ⁺	0,133	352	380,2	94,583
5	Rb ⁺	0,147	329,3	355	86,198
6	Be ²⁺	0,035	2414	2515	339
7	Zn ²⁺	0,074	2004	2075	241
8	Mn ²⁺	0,080	1812	1879	227
9	Ca ²⁺	0,099	1561	1615	184
10	Al ³⁺	0,057	4577	4707	437
11	Fe ³⁺	0,064	4287	4418	441
12	La ³⁺	0,114	3238	3330	305
13	F ⁻	0,136	428,8	463,9	117,7
14	Cl ⁻	0,181	304,2	319,9	52,7
15	Br ⁻	0,196	277,4	288,9	38,6
16	I ⁻	0,220	240	247,7	25,8
17	OH ⁻	0,153	430,8	472,6	140,2

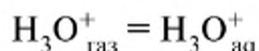
* Данные по термодинамическим параметрам для ионов с номерами 1–5 и 13–17 взяты из [1], аналогичные данные для ионов с номерами 6–12 из [3].

Как следует из данных, приведенных в табл. 15.1, энтальпия акватации для однозарядного катиона в среднем близка к значению –444 кДж/моль, для двухзарядного — к –2020 кДж/моль, для трехзарядного — к –4160 кДж/моль. Видно, что теплота сольватации примерно пропорциональна квадрату заряда катиона. Следует отметить, что теплота акватации протона (–1150,1 кДж/моль) резко отличается от теплот акватации других однозарядных катионов, поскольку ак-

ватацию протона следует рассматривать как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование катиона гидроксония H_3O^+ :



Изменение энтальпии на этой стадии равно -647 кДж/моль. После этого происходит обычная гидратация иона гидроксония с энтальпией процесса, равной примерно -503 кДж/моль



Таким образом, отличие энтальпии сольватации протона от остальных одновалентных катионов связано с дополнительной химической реакцией образования иона гидроксония.

Изменение энтальпии при сольватации [4] грубо можно оценить по формуле Борна, которая выводится из рассмотрения работы, требуемой для заряджения электропроводящей сферы известного радиуса до заряда Ze в вакууме и в растворе

$$-\Delta_s H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{2r_{\text{кр}}} (1 - 1/\epsilon), \quad (15.1)$$

где $r_{\text{кр}}$ — кристаллический радиус иона, ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, ϵ_0 — электрическая постоянная. Эта формула показывает, что изменение энтальпии при сольватации пропорционально квадрату заряда иона и обратно пропорционально размеру иона. Влияние радиуса иона на величину энтальпии сольватации прослеживается в ряду одинаково заряженных частиц (табл. 15.1). Несмотря на большую приближенность изложенного здесь подхода, благодаря своей простоте формулы Борна широко используют при описании химических процессов в растворах. Следует заметить, что в большинстве учебных пособий распространено неверное представление, что формула Борна описывает изменение энергии Гиббса при сольватации.

Что касается энтропии сольватации, то для нее выполняется приближенное уравнение

$$\Delta_s S = A - B/r_{\text{кр}}, \quad (15.2)$$

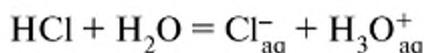
где A и B — некоторые константы.

15.3. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В химии принято рассматривать несколько типов кислот, различие которых заключается в специфике взаимодействия молекул кислот с окружающими молекулами.

Кислотой (по Бренстеду) называют вещество, молекулы которого способны отдавать протон другим молекулам.

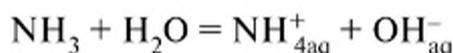
Например,



Молекула HCl в данном случае — кислота. Катион H_3O^+ также является кислотой, так как он способен отдавать протон другим молекулам воды.

Основанием называют такое вещество, молекулы которого способны принимать протон от других молекул.

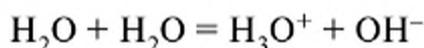
Например



Наиболее часто в роли растворителя кислот и оснований используется вода. Поэтому в целях простоты и краткости далее мы рассмотрим только водные растворы.

15.4. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Чистая вода является одновременно и слабой кислотой, и слабым основанием. Поэтому она может участвовать в реакции кислотно-основного равновесия



Значок «aq» для упрощения записи опущен. Константа равновесия этой реакции (K) определяется выражением

$$K = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-) / a^2(\text{H}_2\text{O}), \quad (15.3)$$

где $a(\text{H}_3\text{O}^+)$, $a(\text{OH}^-)$ и $a(\text{H}_2\text{O})$ — активности соответствующих веществ. В разбавленных водных растворах концентрация воды меняется мало и близка к величине 55,5 моль/л. Поэтому обычно считают, что в разбавленных водных растворах величина $a(\text{H}_2\text{O})$ практически постоянна, и ее полагают равной единице из соображений простоты и удобства записи. К ощутимым ошибкам в расчетах это не приводит. Следовательно, в качестве константы равновесия кислотно-основной диссоциации воды можно принять более простую величину, которую обозначают через K_w :

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) \quad (15.4)$$

Величина K_w в данном выражении имеет название **ионного произведения воды**.

Значения K_w хорошо известны при различных температурах. При 25°C

$$K_w(298) = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

В разбавленных растворах значения активностей растворенных веществ можно заменить их концентрациями. Тогда

$$K_w \approx [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (15.5)$$

В чистой воде концентрации ионов H_3O^+ и OH^- одинаковы. При 25°C они равны

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} \approx 10^{-7} \text{ моль/л}. \quad (15.6)$$

Приведенное соотношение показывает, что использование ионного произведения воды вместо константы равновесия удобно и с точки зрения вычисления концентраций протонов и гидроксил-ионов в чистой воде.

Активность ионов водорода H_3O^+ обычно измеряют по шкале **водородного показателя рН**

$$\text{pH} = -\lg[a(\text{H}_3\text{O}^+)]. \quad (15.7)$$

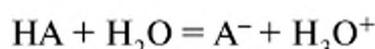
Если концентрация невелика, различием активностей и концентраций можно пренебречь, тогда

$$\text{pH} \approx -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]).$$

Поскольку реакция диссоциации воды эндотермична, константа K_w увеличивается с ростом температуры. Так, при 70°C $\lg K_w = -12,80$, а при 100°C $\lg K_w = -12,26$. Это означает, что концентрация ионов H_3O^+ в нейтральных растворах горячей воды существенно выше, чем в холодной. Например, рН нейтральных растворов воды при 100°C равен 6,13, а $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 7,41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

15.5. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

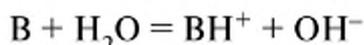
Диссоциация кислоты в общем виде описывается уравнением



Константа диссоциации кислоты (K_a) в приближении малого отличия концентраций от активностей имеет вид

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (15.8)$$

В случае основания имеем



Эту реакцию обычно называют реакцией основной диссоциации. При этом константа диссоциации основания (K_b) равна

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

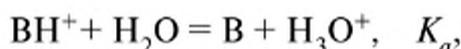
Существенно, что в выражениях для K_a и K_b в знаменателе стоят не начальные концентрации кислот и оснований, а *те концентрации, которые реально существуют в растворе* и которые могут заметно отличаться от начальных, при которых кислоты и основания исходно вводили в раствор.

Отметим также, что в выражениях для K_a или для K_b активность воды, как и ранее, принята равной единице.

По аналогии с величиной рН константы равновесия для кислот и оснований довольно часто выражают в единицах показателя кислотности и основности, pK_a или pK_b соответственно:

$$pK_a = -\lg K_a, \quad pK_b = -\lg K_b. \quad (15.9)$$

Если рассмотреть кислотно-основную диссоциацию для сопряженной пары молекул В и BH^+ :



то, сложив оба приведенных уравнения, получим



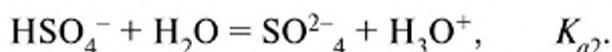
Следовательно,

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (15.10)$$

и

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (15.11)$$

Диссоциация многоосновных кислот происходит ступенчатым образом. Например, диссоциацию серной кислоты в водном растворе можно представить следующей схемой:

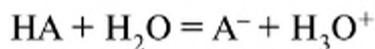


Серная кислота является сильной по первой ступени и слабой по второй. Это обусловлено тем, что при кислотной диссоциации частицы HSO_4^- протон переходит к молекуле воды от двукратно отрицательно заряженной частицы SO_4^{2-} . В этом случае положительно заряженному протону приходится преодолевать силы кулоновского притяжения, действующие между разноименно заряженными частицами, одна из которых (SO_4^{2-}) имеет двойной отрицательный элементарный заряд. В случае первой ступени диссоциации протону также приходится преодолевать силы кулоновского притяжения, но здесь частица HSO_4^- несет только один отрицательный элементарный заряд, что, безусловно, выгоднее для диссоциации. Поэтому $K_{a1} \gg K_{a2}$.

15.6. ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ

К примерам сильных кислот следует отнести HCl , HBr , HI , HClO и т.п. К сильным основаниям относятся KOH , NaOH , LiOH и т.д.

По определению сильная кислота диссоциирована практически на 100% при любой концентрации кислоты:



Определим, когда в растворах сильной кислоты можно пренебречь диссоциацией молекул воды.

Пусть концентрация сильной кислоты равна C_a . Тогда

$$[\text{A}^-] = C_a.$$

Концентрация протонов, возникших за счет диссоциации воды, всегда равна концентрации ионов OH^- . Катионы гидроксония H_3O^+ возникают как за счет диссоциации кислоты, так и воды, при этом они *совершенно неотличимы друг от друга*. Можно только сказать, сколько протонов возникает за счет кислоты и сколько за счет воды, но *во всех процессах действует обязательно полная суммарная концентрация протонов*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_w + [\text{H}_3\text{O}^+]_a,$$

где $[\text{H}_3\text{O}^+]_w$ — концентрация протонов, возникших при диссоциации воды, $[\text{H}_3\text{O}^+]_a$ — концентрация протонов, возникших при диссоциации кислоты.

Уравнение электронейтральности раствора сильной кислоты запишем в виде

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

или

$$C_a + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+],$$

где C_a — исходная концентрация кислоты.

Подставляя из последнего выражения величину концентрации OH^- в уравнение ионного произведения воды, находим

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - C_a).$$

В результате получаем уравнение для определения концентрации ионов гидроксония:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0. \quad (15.12)$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a/2 + (C_a^2/4 + K_w)^{1/2}. \quad (15.13)$$

(Так как концентрация протонов не может быть отрицательной, решение квадратного уравнения со знаком минус перед корнем квадратным не имеет физического смысла.)

Если $C_a/2 \gg \sqrt{K_w}$, в выражении для концентрации H_3O^+ можно оставить только члены первого порядка малости. В этом случае

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_a + K_w/C_a. \quad (15.14)$$

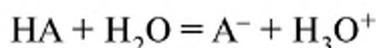
Таким образом, концентрация протонов, возникших за счет диссоциации воды, равна примерно K_w/C_a . Если считать, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$, то ошибка этого приближения составляет K_w/C_a^2 100%. Например, если концентрация сильной кислоты равна 10^{-6} моль/л, то для раствора при 25°C ошибкой пренебрежением диссоциации воды составляет всего 1% при расчете концентрации H_3O^+ . Следовательно, если концентрация сильной кислоты меньше 10^{-6} моль/л, то концентрацию H_3O^+ нужно рассчитывать по точной формуле. В ином случае можно принять, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$.

Диссоциация сильного основания рассматривается аналогичным образом.

15.7. ДИССОЦИАЦИЯ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ОСНОВАНИЯ

На практике нередко приходится иметь дело с водными растворами не только сильных, но и слабых кислот. Константы диссоциации некоторых слабых кислот при 25°C приведены в табл. 15.2.

Проанализируем диссоциацию слабой кислоты HA в водном растворе:



**Константы диссоциации некоторых слабых кислот
в водных растворах при 25°C [4]**

Кислота	Степень	pK_a	K_a
H_2SO_4	2	1,99	$1,02 \cdot 10^{-2}$
H_3PO_4	1	2,16	$6,92 \cdot 10^{-3}$
	2	7,21	$6,17 \cdot 10^{-8}$
	3	12,32	$4,79 \cdot 10^{-13}$
H_2SO_3	1	1,85	$1,41 \cdot 10^{-2}$
	2	7,2	$6,31 \cdot 10^{-8}$
HCN	1	9,21	$6,17 \cdot 10^{-10}$
NH_4^+	1	9,25	$5,62 \cdot 10^{-10}$
H_2CO_3	1	6,35	$4,47 \cdot 10^{-7}$
	2	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$	1	1,23	$5,89 \cdot 10^{-2}$
	2	4,19	$6,46 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	1	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$CH_2ClCOOH$	1	2,85	$1,41 \cdot 10^{-3}$

Количественно в этом случае расчету подлежат концентрации четырех частиц: H_3O^+ , OH^- , A^- , HA . Для расчета необходимо использовать четыре уравнения: диссоциации кислоты, диссоциации воды, материального баланса для кислоты и электронейтральности:

$$K_a = [H_3O^+] [A^-]/[HA],$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-],$$

$$C_a = [A^-] + [HA],$$

$$[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+],$$

где C_a — исходная концентрация кислоты, создаваемая в растворе.

Разрешая эти уравнения относительно $[H_3O^+]$, получим кубическое уравнение для концентрации гидроксоний-ионов:

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[H_3O^+] - K_a K_w = 0. \quad (15.15)$$

Однако на практике в большинстве случаев $[H_3O^+]_a > [H_3O^+]_w$ и диссоциацией воды можно пренебречь. Полагая в уравнении (15.15) $K_w = 0$, получаем квадратное уравнение относительно $[H_3O^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0, \quad (15.16)$$

которое позволяет рассчитывать концентрацию протонов

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a}{2} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4C_a}{K_a}} - 1 \right). \quad (15.17)$$

Для расчета концентрации гидроксоний-ионов часто используют понятие *степень диссоциации кислоты* α . В этом случае концентрации частиц в растворе легко выразить через параметр α :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_a, \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha) C_a. \quad (15.18)$$

Подставив эти величины в уравнение (15.8), получаем

$$K_a = C_a \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (15.19)$$

Рассмотрим, например, диссоциацию уксусной кислоты при 25°C в растворе с концентрацией 0,1 моль/л



Используя (15.19), для степени диссоциации кислоты, находим $\alpha = 0,0131$. Следовательно, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,31 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При рассмотрении процессов диссоциации слабых кислот очень полезно уметь быстро оценивать степень диссоциации. Например, оценим, какова должна быть концентрация слабой кислоты, чтобы степень ее диссоциации равнялась 0,5. Подставляя $\alpha = 0,5$ в уравнение (15.19), сразу получаем, что кислота оказывается наполовину диссоциированной, если ее концентрация равна удвоенной константе диссоциации:

$$C_a = 2K_a. \quad (15.20)$$

Для простоты можно считать, что степень диссоциации кислоты близка к 0,5, если концентрация кислоты равна константе диссоциации. Поэтому, если ввести показатель концентрации

$$pC_a = -\log C_a, \quad (15.21)$$

то получим, что кислота оказывается продиссоциированной примерно наполовину при $pC_a \approx pK_a$. Заметим, что точный расчет дает в этом случае для степени диссоциации значение 0,62. Если концентрация кислоты существенно выше значения K_a ($C_a \gg K_a$), то степень ее диссоциации легко оценить по формуле

$$\alpha \approx \sqrt{K_a / C_a}. \quad (15.22)$$

Если концентрация кислоты мала по сравнению с K_a ($C_a \ll K_a$), то степень ее диссоциации близка к единице. В этом случае значение α можно приближенно рассчитать по формуле

$$\alpha \approx 1 - C_a/K_a. \quad (15.23)$$

Если pH раствора является фиксированной, например, благодаря использованию буферных растворов (см. ниже), то для расчета равновесного состава можно использовать уравнение

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{\alpha C_a}{(1-\alpha)C_a} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{\alpha}{(1-\alpha)}. \quad (15.24)$$

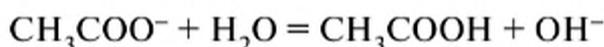
Отсюда

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (15.25)$$

Из последнего уравнения также видно, что если $\text{pH} = \text{p}K_a$, то степень диссоциации равна 0,5.

Рассмотрим теперь процессы гидролиза. Предположим, что приготовлен раствор 0,01 моль/л уксуснокислого натрия. Поскольку взята соль слабой кислоты и сильного основания, следует ожидать щелочной реакции приготовленного раствора. Рассчитаем pH обсуждаемого раствора.

Будем считать, что исходная соль продиссоциирована нацело. Уравнение гидролиза имеет вид



В соответствии с уравнением (15.10) для константы основной диссоциации K_b находим $K_b = 0,57 \cdot 10^{-10}$. Для описания равновесия гидролиза используем уравнение

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Обозначим через x равновесные концентрации недиссоциированной кислоты и гидроксил-аниона:

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-].$$

Тогда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b - x.$$

где C_b — исходная концентрация соли.

Подставляя полученные выражения в уравнение гидролиза, получим

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}.$$

Используя численные значения для $K_b = 0,57 \cdot 10^{-10}$ и $C_b = 0,01$ моль/л, находим

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C_b} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \cdot 10^{-8}$ моль/л и $\text{pH} = 7,88$.

Легко убедиться в том, что при $\text{p}K_b = \text{p}(\text{OH}^-)$ степень гидролиза основания равна 0,5. В случае $\text{p}C_b \approx \text{p}K_b$ степень гидролиза основания также находится вблизи 0,5.

15.8. СМЕСЬ СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ КИСЛОТ

Пусть сильная кислота имеет концентрацию C_1 , а слабая (НА) — C_2 . Уравнение для определения равновесного состава раствора легко следует из равновесия для диссоциации слабой кислоты

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C_1 + [\text{A}^-])[\text{A}^-]}{C_2 - [\text{A}^-]}.$$

Отсюда

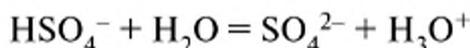
$$[\text{A}^-]^2 + [\text{A}^-] (C_1 + K_a) - K_a C_2 = 0.$$

Решая это уравнение, можно найти величину $[\text{A}^-]$ и остальные интересующие нас величины.

15.9. ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

Анализ диссоциации двухосновной кислоты, сильной по первой ступени и слабой по второй, сводится к рассмотренному выше случаю смеси сильной и слабой кислот. В качестве примера рассмотрим диссоциацию серной кислоты в водном растворе с введенной исходной концентрацией кислоты C_a .

Уравнение диссоциации кислоты по второй ступени имеет вид



Константа равновесия этой реакции при 25°C равна $1,02 \cdot 10^{-2}$. Состояние равновесия можно описать уравнением

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}. \quad (15.26)$$

Так как серная кислота является сильной по первой ступени, то концентрацию катионов гидроксония удобно представить в виде суммы двух слагаемых

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + x,$$

где через x обозначена концентрация катионов гидроксония, возникающая в результате диссоциации ионов HSO_4^- . Так как в результате диссоциации HSO_4^- кроме катионов H_3O^+ возникают также и анионы SO_4^{2-} , то концентрация последних анионов также равна x :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x.$$

Что касается концентрации HSO_4^- , то в результате диссоциации по первой ступени концентрация этих ионов могла бы достичь величины C_a . Однако в равновесии концентрация таких ионов уменьшится из-за протекания реакции диссоциации HSO_4^- . В результате

$$[\text{HSO}_4^-] = C_a - x.$$

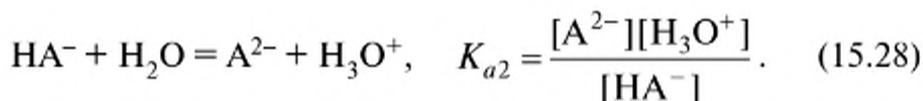
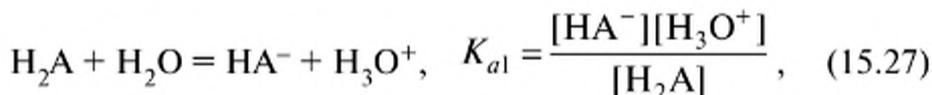
Подставляя выражения для сомножителей в уравнение равновесия (15.26), находим

$$K_{a2} = \frac{x(C_a + x)}{C_a - x}.$$

Решая полученное уравнение, несложно далее найти интересующие нас величины.

Перейдем к рассмотрению диссоциации слабых двухосновных кислот.

Диссоциацию двухосновной кислоты, химическую формулу которой запишем в виде H_2A , опишем двумя химическими и двумя соответствующими уравнениями:



Оба уравнения содержат четыре величины, подлежащие расчету. Чтобы найти еще два уравнения, необходимые для расчета четырех неизвестных, воспользуемся условием электронейтральности раствора и условием материального баланса, согласно которому сумма концентраций частиц, содержащих группу А, должна быть равной начальной концентрации кислоты.

Уравнение электронейтральности имеет вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HA}^-] - 2[\text{A}^{2-}] = 0. \quad (15.29)$$

Концентрацией анионов OH^- можно в этом случае пренебречь.

Что касается уравнения материального баланса, то для случая диссоциации двухосновной кислоты оно выглядит так:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{A}^{2-}]. \quad (15.30)$$

Решая систему из четырех уравнений (15.27–15.30), можно найти все необходимые величины.

В качестве примера рассмотрим диссоциацию шавелевой кислоты, введенной в раствор в концентрации 0,01 моль/л. Используя (15.27–15.30), находим уравнение для концентрации катионов гидроксония $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$x^3 + K_{a1}x^2 + xK_{a1}(K_{a2} - C_a) - 2K_{a1}K_{a2}C_a = 0. \quad (15.31)$$

Решая это кубическое уравнение, получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 877,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \text{ рН} = 2,0568; [\text{HA}] = 128,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ [\text{HA}^-] = 864,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; [\text{A}^{2-}] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Приближенные значения величин можно оценить и не решая кубического уравнения, но используя формулу (15.23). В рассматриваемом случае $C_a < K_{a1}$ и, следовательно, степень диссоциации кислоты по первой ступени $\alpha_1 \approx 1 - C_a/K_{a1} = 0,83$. Таким образом, $[\text{HA}^-] \approx 0,0083$ моль/л. Так как $[\text{HA}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$, то в соответствии с (15.28) $[\text{A}^{2-}] \approx K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Видно, что результат приближенного расчета довольно близок к результатам точных вычислений.

15.10. СМЕСЬ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ

В рассматриваемом случае сильная кислота создает высокую концентрацию частиц H_3O^+ , а сильное основание создает повышенную концентрацию частиц OH^- . Это означает что равновесие диссоциации воды нарушено и, как следствие, произойдет реакция нейтрализации ее ионов. В равновесной ситуации среда будет или кислой, или щелочной в зависимости от соотношения между концентрациями сильного основания и сильной кислоты в конечном растворе. Например, если мы смешаем 0,1 л раствора NaOH с концентрацией 0,01 моль/л с 0,2 л раствора HCl с концентрацией 0,003 моль/л, то в конечном растворе с объемом 0,3 л будут находиться в основном Na^+ , OH^- и Cl^- . Концентрация Na^+ будет равна 0,00333 моль/л, концентрация OH^- — 0,00133 моль/л и концентрация Cl^- — 0,002 моль/л.

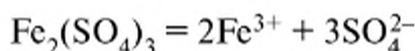
15.11. РАСТВОРЫ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворимость солей, которые хорошо растворяются в воде, обычно выражают в массовой доле соли в растворе в массе раствора. Например, если растворимость соли составляет 30%, то это означает, что в 100 г раствора содержится 30 г соли и 70 г воды.

Многие соли и гидроксиды плохо растворимы в воде. Для характеристики их растворимости используют понятие *произведения растворимости*. Если раствор соли $K_m A_n$ находится над твердым осадком и равновесие достигнуто, то с учетом диссоциации соли в растворе можно написать химическое уравнение, определяющее равновесие



где K — катион, несущий заряд $+q$, A — анион с зарядом $-r$. Например, диссоциация соли $Fe_2(SO_4)_3$ происходит в соответствии с уравнением



Так как раствор в целом электронейтрален, то должно выполняться равенство

$$mq - nr = 0. \quad (15.33)$$

Отсюда следует, что

$$q/r = n/m. \quad (15.34)$$

Константу равновесия K реакции (15.32) запишем в виде

$$K = [K^{q+}]^m [A^{r-}]^n / a(K_m A_n). \quad (15.35)$$

Активность оставшегося в осадке твердого тела обычно полагают равной единице. Поэтому в результате получают константу K_L , которая носит название **произведение растворимости**:

$$K_L = [K^{q+}]^m [A^{r-}]^n. \quad (15.36)$$

Очевидно, что в любом равновесном растворе в присутствии осадка рассматриваемой соли концентрации находящихся в растворе катионов и анионов должны обеспечивать сохранение произведения растворимости. Характерные значения произведений растворимости для некоторых твердых веществ приведены в табл. 15.3.

Теперь рассмотрим вопрос о растворимости исходной соли. Так как при растворении одной молекулы соли образуется m катионов или n анионов, то под растворимостью (L) обсуждаемого вещества следует понимать концентрацию соли в растворе, которая возникла бы в отсутствие ее диссоциации. Следовательно,

Произведение растворимости некоторых твердых веществ при 25°C [4]

№	Вещество	Произведение растворимости
1	AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$
2	AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$
3	AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$
4	BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$
5	CaCO ₃	$3,36 \cdot 10^{-9}$
6	Ca(OH) ₂	$5,02 \cdot 10^{-6}$
7	CaSO ₄	$4,93 \cdot 10^{-5}$
8	CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$
9	Mg(OH) ₂	$5,61 \cdot 10^{-12}$
10	PbI ₂	$9,80 \cdot 10^{-9}$
11	PbS	$6,2 \cdot 10^{-28}$
12	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$

$$L = [K^{q+}]/m = [A^{r-}]/n. \quad (15.37)$$

Выразим из последнего равенства концентрации катионов и анионов:

$$[K^{q+}] = Lm, \quad [A^{r-}] = Ln. \quad (15.38)$$

Подставив эти выражения в формулу для произведения растворимости, получим

$$K_L = (Lm)^m (Ln)^n. \quad (15.39)$$

Выражая из последнего равенства величину L , находим

$$L = [K_L / (m^m n^n)]^{1/(m+n)}. \quad (15.40)$$

Растворимость солей, в которых катион и анион обладают одинаковыми зарядами, рассчитывается очень просто, так как $m = n = 1$:

$$L = \sqrt{K_L}. \quad (15.41)$$

Например, растворимость хлорида серебра равна

$$\sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} \text{ моль/л} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем теперь растворимость Ca(OH)₂. В соответствии с формулой (15.37) находим

$$L = [K_L / (2^2)]^{1/3} = \sqrt[3]{K_L / 4} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Если в водном растворе уже присутствуют некоторые из входящих в состав ионы из входящих в состав растворяемой соли, то расчет нужно проводить по иной схеме.

Например, пусть имеется раствор K_2SO_4 с концентрацией 0,01 моль/л. Какова будет растворимость сернокислого бария в этом растворе?

Произведение растворимости, как и всякая константа равновесия, не зависит от условий, в которых находится система. Поэтому при равновесии в присутствии твердого осадка сернокислого бария произведение концентраций находящихся в растворе ионов бария и сульфат-ионов должно быть равным K_L :

$$K_L = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}].$$

Отсюда находим концентрацию ионов бария, используя для концентрации сульфат-ионов значение концентрации сернокислого калия

$$[Ba^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Из рассмотренного примера видно, что увеличивая концентрацию сульфат-ионов с помощью хорошо растворимых соединений, можно увеличить полноту осаждения бария из раствора. Осаждение будет происходить всегда, когда произведение реакции (т.е. будет произведение исходных концентраций катионов и анионов в соответствующих степенях) превышает K_L . Например, сульфид цинка будет выпадать из раствора, если произведение реакции превышает произведение растворимости

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] > 1,9 \cdot 10^{-22} \text{ (моль/л)}^2.$$

Например, если через раствор хлорида цинка с концентрацией 10^{-2} моль/л пропускать сероводород, то осаждение сульфида цинка начнется при превышении концентрацией сульфид-ионов значения $1,9 \cdot 10^{-20}$ моль/л. Так как H_2S является слабой кислотой, то концентрация свободных анионов S^{2-} и, как следствие, осаждение сульфидов зависят от рН среды.

15.12. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы слабых кислот (оснований) с солями этих же кислот (оснований), но с катионом сильных оснований (кислот) образуют **буферные растворы**.

Буферный раствор характерен тем, что его рН слабо реагирует на разбавление и на добавки кислот и оснований. Типичной буферной

смесью является смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ с концентрациями около 0,1 моль/л. В этом случае концентрация анионов CH_3COO^- практически полностью определяется исходной концентрацией соли, которая нацело продиссоциирована, а концентрация непродиссоциированной формы кислоты практически полностью определяется исходной концентрацией кислоты. В итоге получаем

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_c[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_k}.$$

Следовательно, установившееся значение pH раствора определяется уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg(C_c/C_k), \quad (15.42)$$

которое называют **уравнением Гендерсона**. Для рассматриваемой смеси величина pH при 25°C составляет 4,76.

Как следует из (15.42) разбавление приготовленного буферного раствора вообще не должно сказываться на величине pH раствора.

Рассмотрим далее, как влияет введение в буферный раствор, например, кислот. Пусть в описанный выше буферный раствор добавлена сильная кислота HCl в концентрации, меньшей C_c и C_k . Это приведет к тому, что протон добавленной сильной кислоты свяжет анион CH_3COO^- и, следовательно, концентрация недиссоциированной кислоты увеличится на величину концентрации соляной кислоты, а концентрация анионов уменьшится.

Например, в буферный раствор объемом V_b с равными концентрациями уксусной кислоты и соответствующей соли C_b добавили объем V_a соляной кислоты с концентрацией C_a . Будем полагать, что

$$C_a V_a \ll C_b V_b. \quad (15.43)$$

Тогда концентрации соли и кислоты окажутся равными:

$$C_c = (C_b V_b - C_a V_a) / (V_b + V_a), \quad (15.44)$$

$$C_k = (C_b V_b + C_a V_a) / (V_b + V_a). \quad (15.45)$$

Подставляя найденные величины в уравнение Гендерсона, считаем новое значение pH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_b V_b + C_a V_a}. \quad (15.46)$$

Если к буферному раствору объемом 100 мл с концентрациями кислоты и соли по 0,1 моль/л добавить 10 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, то изменение pH составит -0,087. Таким образом, после введения сильной кислоты величина pH сис-

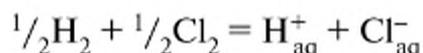
темы изменится лишь от 4,76 до 4,67. Безусловно, такое изменение достаточно мало, т.е. раствор действительно обладает свойствами буфера.

15.13. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

При рассмотрении термодинамических параметров реакций между ионами в растворах возникает проблема определения стандартного состояния. Дело в том, что обычно для растворов выбирают стандартное состояние с концентрацией растворенного вещества 1 моль/л. В случае ионов создать такое стандартное состояние невозможно, так как невозможно создать раствор, в котором, например, концентрация протонов равняется 1 моль/л при отсутствии других ионов. Поэтому было условно принято, что стандартным состоянием для ионов будет идеальный раствор протонов с концентрацией 1 моль/л, в котором взаимодействие между ионами точно такое же, как и при бесконечном разведении. В качестве начала отсчета термодинамических величин принимают, что для иона H^+ в водном растворе при любых температурах

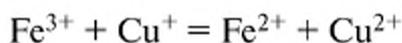
$$\Delta_f G^\circ = 0, \quad \Delta_f H^\circ = 0, \quad \Delta_f S^\circ = 0. \quad (15.47)$$

Параметры других ионов в растворе, например аниона хлора, можно определить относительно протона следующим образом. Известно табличное значение стандартной энтальпии образования HCl при $25^\circ C$, равное $-92,31$ кДж/моль. Далее, известно по величине теплового эффекта изменение энтальпии при растворении HCl при бесконечном разведении равно $-75,14$ кДж/моль. Их сумма, равная $-167,45$ кДж/моль, и принимается равной энтальпии образования аниона хлора в водном растворе. Нужно только не забывать, что эти значения не имеют физического смысла, а физический смысл имеют только изменения в различных процессах. Например, найденная суммарная величина отражает изменение энтальпии в реакции



Эта система стандартных состояний может быть использована для расчета энергетических параметров химических реакций наряду с широко применяемой в электрохимии системой стандартных электродных потенциалов (см. гл. 16).

Пусть, например, необходимо рассчитать стандартное изменение функции Гиббса в реакции протекающей в водном растворе.



Используя справочные данные, например [1], по функциям Гиббса образования отдельных ионов, находим $\Delta_f G^\circ(298) = -58,79$ кДж/моль. Кроме того, разность окислительно-восстановительных потенциалов (см. гл. 16) в рассматриваемой реакции составляет 0,618 В, что соответствует стандартному изменению энергии Гиббса в реакции $\Delta_r G^\circ(298) = -59,63$ кДж/моль. Видно, что результаты и тех и других расчетов согласуются с точностью до 1 кДж/моль.

15.14. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ВОДЫ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА

В пп. 15.4 рассматривалась кислотная диссоциация воды. Молекулы воды в этом случае выступают не только в качестве растворителя, но и реагента. При записи константы равновесия активность воды обычно принимают равной единице. Поэтому ее концентрация не входит явным образом в выражение для константы равновесия. Но вода важна при теоретическом расчете константы равновесия и ее необходимо учитывать.

Например, рассчитаем константу ионного произведения воды по уравнению



Заметим, что сейчас мы пишем не H_3O^+ , а H^+ , так как стандартные условия (15.47) написаны были для протона. Из таблиц находим $\Delta_f G^\circ(\text{OH}^-) = -157,35$ кДж/моль, $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,23$ кДж/моль, что позволяет рассчитать изменение функции Гиббса для реакции диссоциации $\Delta_r G^\circ = 79,88$ кДж/моль. Для ионного произведения воды получаем, что $K_w(298) = 10^{-14}$.

15.15. ИОННАЯ СИЛА. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА РАВНОВЕСИЕ

Химические потенциалы ионов меняются в присутствии различных ионов в растворе, что приводит к изменению констант равновесия реакций с участием заряженных частиц. Это связано с тем, что рассматриваемый ион притягивает к себе ионы с противоположным зарядом и отталкивает ионы одноименного знака. В итоге вокруг иона образуется облако ионов с повышенным содержанием ионов противоположного знака. Следовательно, электростатическая энергия рассматриваемого иона понижается и понижается химический потенциал. Теория этого явления сейчас носит название теории «Дебая–Хюккеля». Ее детальное рассмотрение выходит за рамки нашего курса. Мы приведем здесь только основные результаты без вывода.

Изменение электростатической энергии иона можно описать через коэффициент активности иона γ . Согласно теории Дебая – Хюккеля уменьшение электростатической энергии можно выразить стандартным образом. Оно равно

$$RT \ln \gamma = -A' z^2 \sqrt{I} / (1 + B\sqrt{I}), \quad (15.48)$$

где γ — коэффициент активности иона, A' — коэффициент, зависящий от температуры, z — заряд рассматриваемого иона, I — ионная сила, равная

$$I = 0,5 \sum_i C_i z_i^2, \quad (15.49)$$

где C_i — концентрация i -го иона в растворе, z_i — заряд i -го иона.

Суммирование распространяется на все ионы в растворе обоих знаков, включая и ионы рассматриваемого типа. Проще менять ионную силу с помощью одно-одновалентного электролита, например, NaClO_4 . В этом случае ионная сила равна концентрации. Уравнение (15.49) справедливо для водных растворов до значений ионных сил порядка 0,1–0,2 моль/л.

Уравнение для коэффициента активности иона в водном растворе при 298,15 К можно написать, исходя из (15.48) в форме

$$\ln \gamma = -Az^2 \sqrt{I} / (1 + B\sqrt{I}), \quad (15.50)$$

где A и B — некоторые константы. Обычно можно принять, что в водных растворах при 298,15 К эти константы равны: $A \approx 1,176$ и $B \approx 1$. В биохимических системах величину B полагают равной 1,6 [5]. Для иона с $z = 1$ и $I = 0,2 \ln \gamma = 0,36$, что приводит к изменению энергии иона на величину 0,9 кДж/моль. Для изменения функции Гиббса в зависимости от ионной силы можно написать такое численное выражение, справедливое при 298,15 К

$$\Delta G_j(j) = RT \ln \gamma_j = -\frac{2,91482 z_j^2 I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}} \text{ кДж/моль}. \quad (15.51)$$

Несмотря на то, что поправки, связанные с учетом ионной силы, невелики, их следует иметь в виду при термодинамическом анализе протекающих реакций.

Литература

1. Tissandier M.D., Cowen K.A., Feng W.Y., Gundlach E., Cohen M.H., Earhart A.D., Coe J.V., Tuttle T.R. The Proton's Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P/ 7787.

2. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* Aqueous Solvation Free Energies of Ions and Ion – Water Clusters Based on an Accurate Value for the Absolute Aqueous Solvation Free Energy of the Proton // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 16066.
3. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1966.
4. *Bazhin N.* The Born Formula Describes Enthalpy of Ions Solvation. *ISRN Thermodynamics.* Vol. 2012, Article ID 204104, 3 pages, doi:10.5402/2012/204104
5. *Alberty R.A.* Thermodynamics of biochemical reactions, J. Wiley, New Jersey, USA, 2003.

ГЛАВА 16

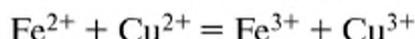
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Среди химических процессов необходимо особо выделить окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых один или более электронов переходят от одной молекулы к другой.

Вещества, на молекулы которых электроны переходят, называют **окислителями**, а вещества, с которых электроны уходят, называют **восстановителями**.

Окислитель в ходе реакции восстанавливается, а восстановитель — окисляется.

Простейший пример такого рода реакции в водном растворе



В данной реакции ион Fe^{2+} является восстановителем, ион Cu^{2+} — окислителем. Ион Fe^{2+} в ходе реакции окисляется, ион Cu^{2+} — восстанавливается.

Окислительно-восстановительные системы оказались очень удобными для получения электрической энергии в ходе химической реакции. Теоретическая эффективность конверсии достигает единицы, в отличие от тепловых машин. Для получения электрической энергии благодаря окислительно-восстановительным реакциям используют специальные устройства, называемые **электрохимическими (гальваническими) цепями**. Электрохимическая цепь представляет собой систему электродов. Под **электродом** понимают электропроводящий материал, погруженный в электролит. Электролит может быть жидким или твердым. В электрохимической цепи на одном (первом) электроде происходит реакция *восстановления*, а на другом (втором) электроде — *окисления*. Электроны движутся по проводам от второго электрода к первому. Движение электронов создает электрический ток, который способен совершать работу — например, может вращать мотор, поднимающий груз на некоторую высоту.

Особенностью проведения окислительно-восстановительных реакций в электрохимических цепях является то, что перенос электронов с одной частицы на другую осуществляется в пространственно-разделенных системах, что достигается с помощью электродов.

Электрохимические цепи получили широчайшее применение как малогабаритные источники электроэнергии. Кроме того, электрохимические цепи широко применяют для определения термодина-

мических параметров индивидуальных веществ, а также для осуществления различных измерений, например, концентраций, pH и т.д.

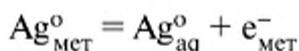
16.1. РЕАКЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ

К наиболее распространенным типам электродов следует отнести металлы, погруженные в раствор, содержащий ионы этого же металла, это — **электроды первого рода**. Примером может служить металлическое серебро, опущенное в водный раствор ее растворимой соли AgNO_3 .

Как известно, в металлах могут свободно передвигаться электроны проводимости. При погружении металла в водный раствор эти электроны, так же как и ионы металла, могут покидать металл и переходить в раствор. В зависимости от природы металла возможен либо один, либо оба указанных процесса. Например, в случае погруженного в воду натрия наряду с ионами натрия могут покидать металл и электроны. Переходя в воду, электроны сначала образуют частицу, называемую **сольватированным электроном** (e_{aq}^-), которая в дальнейшем реагирует с молекулой воды или с протоном с выделением газообразного водорода. (Сольватированный электрон представляет собой электрон, захваченный в полости, созданной молекулами воды. Эта частица имеет эффективный радиус около 3 \AA . Ближайшее к полости окружение содержит шесть молекул воды. Орбиталь основного состояния — сферическая, типа $1s$.)

Ясно, что стабильный электрод из такого металла типа натрия для водных растворов не сделаешь — он быстро растворится. Поэтому металлические электроды изготавливают из металлов, которые не способны столь активно растворяться в воде.

При погружении малорастворимого металла в воду некоторое количество ионов металла все же покинет электрод и перейдет в раствор. Например,



Следовательно, металл зарядится отрицательно, а раствор — положительно. Если первые ионы серебра покидают металл быстро, то в дальнейшем этот процесс перехода затрудняется, так как каждый последующий ион серебра должен преодолевать возрастающее электрическое притяжение со стороны электрода и возрастающее отталкивание со стороны раствора. Следовательно, по истечении некоторого времени установится динамическое равновесие, когда количество ионов, покидающих электрод, равно количеству ионов, приходящих на электрод. Одновременно возникнет *разность электрических потенциалов* между электродом и раствором. Разность потенциалов на границе двух фаз называется **гальвани-потенциалом**.

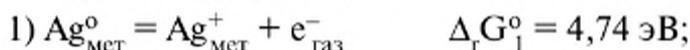
Почему металл покидает именно катион серебра, а не электрон? Для ответа на этот вопрос проанализируем оба возможных процесса с энергетических позиций.

Рассмотрим сначала ситуацию с выходом электрона из металлического серебра ($\text{Ag}_{\text{мет}}^0$) в воду и образованием сольватированного электрона. Металл может находиться в вакууме. Этот процесс описывается реакцией

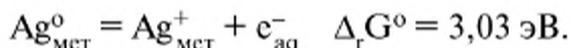


где $\text{Ag}_{\text{мет}}^0$ обозначает массивный кусок металла, заряженный положительно.

Для удобства вычислений указанную реакцию можно представить в виде суммы двух реакций:



где $e_{\text{газ}}^-$ обозначает электрон в газовой фазе. Заметим, что первая реакция представляет собой выход электрона из массивного металла, а не из отдельного атома; энергия, затрачиваемая на первый процесс, носит специальное название — **работа выхода электрона**. Вторая реакция представляет собой сольватацию электрона из газовой фазы. В итоге получаем



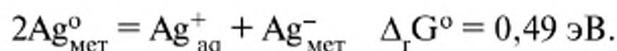
Для такой реакции, таким образом, выход электронов в раствор из металлического серебра требует достаточно больших энергетических затрат.

Образование катиона серебра в растворе можно представить в виде суммы четырех реакций:



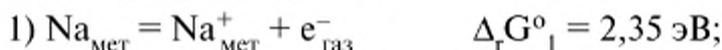
Здесь $\text{Ag}_{\text{газ}}$ — атом серебра в газовой фазе, $\text{Ag}_{\text{газ}}^+$ — катион серебра в газовой фазе, $\text{Ag}_{\text{ақ}}^+$ — сольватированный катион серебра, $\text{Ag}_{\text{мет}}^-$ — отрицательно заряженный массивный кусок серебра. Первая реакция в этой совокупности означает испарение металлического серебра, вторая реакция — ионизация атомов серебра в газовой фазе, третья реакция — сольватация катионов серебра, четвертая реакция — присоединение электрона к массивному куску металла. Про-

суммировав все четыре реакции, получаем реакцию выхода катиона серебра из металла в раствор

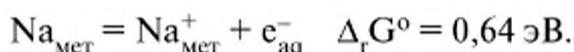


Таким образом, выход катионов серебра в раствор энергетически значительно более выгоден, чем выход электронов.

Интересно сопоставить эту ситуацию с ситуацией с металлическим натрием. Повторяя полностью ход рассуждений, использованных для серебра, получаем:

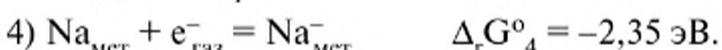
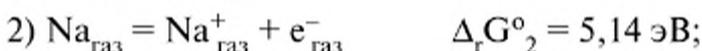


Суммируя обе реакции, находим

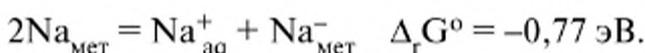


Таким образом, выход электронов в воду из металла требует в случае натрия значительно меньших энергетических затрат.

Образование катиона натрия в растворе можно представить в виде суммы четырех реакций



В итоге получаем

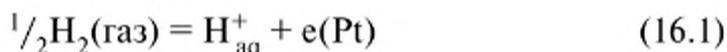


Таким образом, и здесь образование сольватированного катиона натрия в растворе энергетически выгоднее, чем образование сольватированного электрона. Однако оказывается все-таки выгодным и в сумме одновременное образование в растворе и сольватированного катиона натрия, и сольватированного электрона. Изменение функции Гиббса в таком процессе составляет $-0,13$ эВ. Таким образом, помещение металлического натрия в водный раствор сопровождается образованием в растворе катионов натрия и сольватированных электронов. В дальнейшем сольватированные электроны реагируют с водой с образованием гидроксил-иона и водорода.

Основная причина различного поведения металлов серебра и натрия при помещении их в воду заключается в более высокой работе выхода электрона из металлического серебра и в более высоком потенциале ионизации атома серебра.

16.2. ГАЛЬВАНИ-ПОТЕНЦИАЛ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим более подробно механизм возникновения гальвани-потенциалов [1, 2] на примере водородного электрода. Водородный электрод относится к электродам первого рода. *Водородный электрод* представляет собой платинированную платину, погруженную в раствор кислоты, например HCl, и обдуваемую потоком газообразного водорода. На электроде происходит реакция



где H_{aq}^+ обозначает сольватированный протон в водном растворе (т.е. ион гидроксония H_3O^+), а $e(\text{Pt})$ — электрон, оставшийся в платине. На таком электроде молекула водорода диссоциирует с образованием иона гидроксония в растворе и электрона проводимости в платине. При этом металлическая платина заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Как следствие, возникает разность электрических потенциалов между платиной и раствором. Возникает двойной слой, состоящий из отрицательных и положительных зарядов, напоминающий плоский электрический конденсатор. Водородный электрод обратим по отношению к катиону.

При рассмотрении равновесия для приведенной реакции диссоциации необходимо учесть, что образовавшийся катион H^+ , покидая платину, совершает работу против электрических сил. Эта работа совершается за счет термической энергии раствора. Она равна запасаемой электрической энергии. Поэтому химический потенциал акватированных протонов, $\mu(\text{H}_{\text{aq}}^+)$ не будет равен простой сумме $\mu^0(\text{H}_{\text{aq}}^+) + RT \ln a(\text{H}_{\text{aq}}^+)$, так как раствор имеет отличный от платины электрический потенциал. Учитывая работу против сил электрического поля в процессе переноса протона, для $\mu(\text{H}_{\text{aq}}^+)$ получим

$$\mu(\text{H}_{\text{aq}}^+) = \mu^0(\text{H}_{\text{aq}}^+) + RT \ln a(\text{H}_{\text{aq}}^+) + F[\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})], \quad (16.2)$$

где $\varphi(\text{Pt})$ — электрический потенциал платинового электрода; $\varphi(p)$ — электрический потенциал раствора; $a(\text{H}_{\text{aq}}^+)$ — активность катионов водорода в растворе; F — число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль); величина $\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})$ представляет собой гальвани-потенциал на границе платина — раствор $\Delta_{\text{Pt}}^p \varphi$. Число Фарадея возникло потому, что химические потенциалы рассчитывают обычно на один моль, а не на один электрон. Работа против сил электрического поля $F[\varphi(p) - \varphi(\text{Pt})]$ совершается за счет термической энергии раствора. Именно эта работа и обеспечивает зарядку электродов, разрядка которых при замыкании внешней цепи сопровождается производством электрической энергии.

Величину типа $\mu(\text{H}_{\text{aq}}^+)$ называют **электрохимическим потенциалом**. Приравнивая в равновесии химические потенциалы для веществ в левой и правой частях реакции (16.1), получаем

$$\frac{1}{2}\mu(\text{H}_2) = \mu(\text{H}_{\text{aq}}^+) + \mu[\text{e}(\text{Pt})],$$

где $\mu[\text{e}(\text{Pt})]$ — химический потенциал электрона в платине. Раскрывая последнее выражение, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\mu^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}RT\ln p(\text{H}_2) &= \\ = \mu^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) + RT\ln a(\text{H}_{\text{aq}}^+) + F\Delta_{\text{Pt}}^p\varphi + \mu[\text{e}(\text{Pt})], \end{aligned}$$

где $p(\text{H}_2)$ — давление газообразного водорода.

Отсюда для гальвани-потенциала водородного электрода можно написать

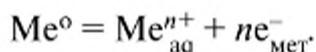
$$\Delta_{\text{Pt}}^p\varphi = -\varphi^\circ(\text{H}_2) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_{\text{aq}}^+)}{\sqrt{P(\text{H}_2)}} - \mu[\text{e}(\text{Pt})]/F, \quad (16.3)$$

где

$$\varphi^\circ(\text{H}_2) = [\mu^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) - \frac{1}{2}\mu^\circ(\text{H}_2)]/F. \quad (16.4)$$

Водородный электрод называется *стандартным*, если для него давление газообразного водорода равно 1 бар и активность протонов равна единице.

Для произвольного металла аналогичные уравнения имеют вид



$$\begin{aligned} \mu^\circ(\text{Me}^\circ) + RT\ln a(\text{Me}^\circ) &= \\ = \mu^\circ(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}) + RT\ln a(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}) + nF[\varphi(p) - \varphi(\text{Me})] + n\mu[\text{e}(\text{Me})]. \end{aligned}$$

Уравнение для гальвани-потенциала выглядит так

$$\Delta_{\text{Me}}^p\varphi = -\varphi^\circ(\text{Me}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+})}{a(\text{Me}^\circ)} - n\mu[\text{e}(\text{Me})]/F, \quad (16.5)$$

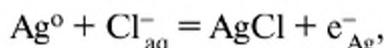
где

$$\varphi^\circ(\text{Me}) = \frac{\mu^\circ(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}) - \mu^\circ(\text{Me}^\circ)}{nF}. \quad (16.6)$$

Обратим внимание на то, что гальвани-потенциал, как и любой другой электрический потенциал, численно характеризует работу по переносу единичного заряда. Поэтому в формулах (16.5) и (16.6) число электронов n стоит в знаменателе.

Часто на практике используются электроды, у которых поверхность металла покрыта слоем плохо растворимой соли. Такие электроды называют **электродами второго рода**.

Классическим примером может служить хлорсеребряный электрод. На электроде происходит реакция



в результате которой электрод заряжается отрицательно, а раствор — положительно, но не за счет перехода ионов Ag^+ в раствор, а за счет ухода анионов хлора из объема раствора на хлорсеребряный электрод. На перенос анионов хлора из раствора к электроду затрачивается работа против сил электрического поля

$$Z(\text{Cl}^-)F[\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p})],$$

где $Z(\text{Cl}^-) = -1$ — заряд аниона хлора. Окисленной формой в случае хлорсеребряной системы является AgCl , а восстановленной — Cl_{aq}^- и Ag .

Проводя для этой ситуации математические выкладки, аналогичные тем, которые были сделаны в случае водородного электрода, для гальвани-потенциала хлорсеребряного электрода получаем:

$$\Delta_{\text{p}}^{\text{Ag}}\varphi = \varphi^{\circ}(\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) a(\text{Ag})} + \mu[e(\text{Ag})]/F, \quad (16.7)$$

где

$$\varphi^{\circ}(\text{Ag}) = \frac{\mu^{\circ}(\text{AgCl}) - \mu^{\circ}(\text{Ag}) - \mu^{\circ}(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)}{F}. \quad (16.8)$$

Принимая в случае хлорсеребряного электрода активности твердых тел равными единице, для гальвани-потенциала получаем

$$\Delta_{\text{p}}^{\text{Ag}}\varphi = \varphi^{\circ}(\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) + \mu[e(\text{Ag})]/F. \quad (16.9)$$

Напомним, что при расчете гальвани-потенциалов мы предполагали, что на границах раздела двух фаз существует равновесие.

16.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Гальвани-потенциалы определяют величину *электродвижущей силы* (ЭДС) электрохимических цепей. Для создания электрохими-

ческой цепи используют два электрода. В качестве примера простой электрохимической цепи рассмотрим два электрода, погруженные в раствор соляной кислоты: один электрод из платинированной платины, обдуваемый струей водорода, а второй — хлорсеребряный электрод. К серебряному проводнику второго электрода нужно присоединить проводник из платины, чтобы измерение потенциала такой цепи происходило между одинаковыми металлами. В этом случае цепь называется правильно разомкнутой. Это позволяет исключить из измерения члены, связанные с химическими потенциалами электронов в различных металлах. Схематически такая цепь изображается так: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Pt}$. Вертикальная черта указывает на границы раздела фаз. Разность потенциалов (E), измеряемая между двумя платиновыми проводниками, представляет собой сумму трех гальвани-потенциалов, возникающих на границах раздела трех фаз:

$$E = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}}\varphi + \Delta_{\text{p}}^{\text{Ag}}\varphi + \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}}\varphi. \quad (16.10)$$

Первые два гальвани-потенциала нам известны, а последнее слабое имеет вид:

$$\Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}}\varphi = \{\mu[\text{e}(\text{Pt})] - \mu[\text{e}(\text{Ag})]\}/F. \quad (16.11)$$

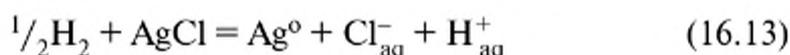
С учетом выражений для всех трех гальвани-потенциалов получаем

$$E = \varphi^{\circ}(\text{Ag}) - \varphi^{\circ}(\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^{-})a(\text{Ag})} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_{\text{aq}}^{+})}{\sqrt{P(\text{H}_2)}}. \quad (16.12)$$

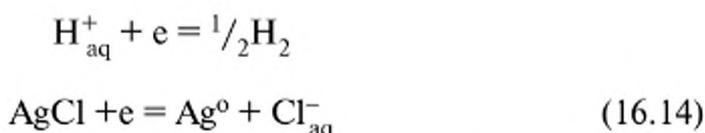
Уравнение типа (16.12) называется *уравнением Нернста*.

Разность потенциалов между концами равновесной цепи называется **электродвижущей силой электрохимической цепи (ЭДС)**.

При протекании тока в такой цепи происходит реакция



Эту реакцию можно представить в виде комбинации двух полуреакций:



В соответствии с этими полуреакциями можно ввести понятие электродного потенциала.

Под **электродным потенциалом** понимается ЭДС равновесной электрохимической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^{-})a(\text{Ag})}, \quad (16.15)$$

где $E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Ag}) - \varphi^{\circ}(\text{H}_2)$ называют *стандартным электродным потенциалом* полуреакции относительно нормального водородного электрода (НВЭ). Обратим внимание, что под знаком логарифма в числителе стоит активность окисленной формы, а в знаменателе — активности восстановленных форм. Поэтому в общем виде выражение для электродного потенциала записывают в удобной для применения форме в виде

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (16.16)$$

где n — число электронов, переносимых в рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции, а символы Ox и Red относятся соответственно к окисленной и восстановленной формам. Выражение (16.16) непосредственно следует из (16.15).

Если температура равна 25°C , то выражение (16.16) можно записать в виде

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (16.17)$$

или, используя десятичные логарифмы,

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}. \quad (16.18)$$

Если реагенты окислительно-восстановительной полуреакции находятся в стандартных состояниях, то тогда измеряют **стандартные значения** электродных потенциалов. Именно их и приводят в справочных таблицах. Значения стандартных электродных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных полуреакций приведены в табл. 16.1.

Стандартные электродные потенциалы для разных электродных процессов варьируют в достаточно широких пределах, например, от $E^{\circ}(\text{Li}^{+}/\text{Li}^{\circ}) = -3,045 \text{ В}$ до $E^{\circ}(\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{\circ}) = +2,03 \text{ В}$ относительно стандартного (нормального) водородного электрода (НВЭ). Металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше нуля, спо-

Стандартные электродные потенциалы (относительно НВЭ) некоторых электродных полуреакций в водных растворах при 25°C [3]

Электрод	Реакция	E^0 , В
Li ⁺ , Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
K ⁺ , K	K ⁺ + e = K	-2,925
Na ⁺ , Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Fe ²⁺ , Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Co ²⁺ , Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ , Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Fe ³⁺ , Fe	Fe ³⁺ + 2e = Fe	-0,036
Cu ²⁺ , Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Cu ⁺ , Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,521
Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	+0,771
Cl, Cl ⁻	1/2 Cl ₂ + e = Cl ⁻	+1,360

способны вытеснять водород из растворов кислот. Отметим, что чем более отрицателен электродный потенциал, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма, и наоборот, чем более положителен потенциал, тем сильнее выражены окислительные свойства окисленной формы.

Для системы знаков электродных потенциалов принята такая запись электродных реакций, в которой в правой части химического уравнения записывают восстановленную форму. Например



При записи электрохимической цепи водородный электрод записывают слева.

Величина электродного потенциала зависит от концентрации катиона для электродов первого рода и от концентрации аниона для электродов второго рода. Нетрудно оценить масштаб возможных вариаций электродных потенциалов при изменении концентраций электролитов. Из выражения (16.18) следует, что при постоянной величине активности $a(\text{Red})$ (или $a(\text{Ox})$) изменение активности $a(\text{Ox})$ (или $a(\text{Red})$) в 10 раз меняет потенциал на 0,059 В. Это означает, что, изменяя концентрации, можно менять направление химических реакций.

Электрохимические цепи можно создавать не только с помощью электродов разной химической природы, но и с помощью одинаковых электродов, если они будут содержать электролит с различной активностью (концентрацией). В качестве примера возьмем два серебряных электрода с активностями электролита AgNO_3 a_1 и a_2 со-

ответственно. Согласно уравнению (16.10) ЭДС такого гальванического элемента будет равна

$$E = \frac{RT}{nF} \ln(a_1 / a_2). \quad (16.19)$$

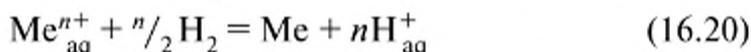
ЭДС такой электрохимической цепи определяется только разностью активностей электролита, и поэтому такой элемент называется **концентрационным**.

16.4. СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ С ФУНКЦИЕЙ ГИББСА

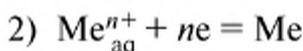
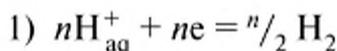
Электрохимические цепи являются удобным инструментом для экспериментального определения термодинамических параметров многих индивидуальных веществ и химических реакций. Процессы в гальванических элементах обратимы, и электроды могут работать в качестве как катодов, так и анодов в зависимости от типа составленной электрической пары. Существенно, что электрохимические элементы совершают полезную работу практически без работы расширения.

С помощью электродных потенциалов можно определять стандартные термодинамические параметры многих химических реакций, например, вычислять или экспериментально измерять величину $\Delta_r G^\circ$. Величина $\Delta_r G^\circ$ позволяет рассчитать константу равновесия и, следовательно, судить о направлении реакции.

Рассмотрим процедуру нахождения $\Delta_r G^\circ$ на примере реакции восстановления ионов металла ($\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}$) молекулярным водородом



Эту реакцию можно представить в виде комбинации двух электродных полуреакций:



Величина стандартной разности электродных потенциалов для рассматриваемого элемента в соответствии с (16.10) равна

$$\begin{aligned} E^\circ &= \varphi^\circ(\text{Me}) - \varphi^\circ(\text{H}_2) = \\ &= \frac{\mu^\circ(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}) - \mu^\circ(\text{Me})}{nF} - \frac{n\mu^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) - n/2 \mu^\circ(\text{H}_2)}{nF}. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Изменение стандартной функции Гиббса $\Delta_r G^\circ$ реакции восстановления ионов металла в растворе водородом определяется выражением

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(\text{Me}) + n\mu^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+) - \mu^\circ(\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}) - n/2 \mu^\circ(\text{H}_2). \quad (16.22)$$

Сравнивая выражения (16.21) и (16.22), находим

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ. \quad (16.23)$$

Таким образом, величина $\Delta_r G^\circ$, рассчитываемая по уравнению (16.23) с использованием потенциалов, приведенных в табл. 16.1, представляет собой стандартное изменение функции Гиббса в реакции (16.20).

Аналогично изменение функции Гиббса в реакции связано с экспериментально измеряемым напряжением на концах электрохимической цепи уравнением

$$\Delta_r G = -nFE \quad (16.24)$$

и зависит от реальных концентраций (активностей) партнеров в рассматриваемой реакции. Полезная работа гальванического и концентрационного элементов определяется обычным образом через изменение функции Гиббса. Важно отметить, что уравнение (16.24) позволяет *только рассчитывать величину полезной работы*, но из него не следует, что работа создается за счет изменения функции Гиббса. Ранее было показано (гл. 10), что все устройства, производящие полезную работу при постоянных значениях температуры и давления, используют термическую энергию окружающей среды в качестве источника энергии. Гальванические элементы не являются исключением из этого правила. Рассмотрим в качестве примера водородный электрод.

Пусть водородный электрод входит в состав цепи с другим электродом. Предположим, что внешняя цепь элемента разомкнута и все электроды находятся в состоянии равновесия. Теперь замкнем на мгновение внешнюю цепь, и пусть два электрона пройдут по внешней цепи и совершат электрическую работу. Оба электрода выйдут из равновесия, которое с течением времени будет восстанавливаться. На водородном электроде молекулы водорода отдают свои электроны платине, а образовавшиеся протоны переходят в водный раствор. При этом сначала протоны образуют ионы H_3O^+ , которые далее сольватируются. При этом выделяется теплота реакции растворения протонов. Далее ионы гидроксония переходят в глубь раствора, восстанавливая равновесие в двойном слое и заряжая электрод. При этом они движутся против электрического потенциала, на что расходуется энергия. Эта энергия потребляется из термической

энергии раствора. Таким образом, источником энергии в гальваническом элементе также служит не энергия Гиббса или химическая энергия, а термическая энергия раствора, которая потребляется системой для восстановления электрохимического равновесия. В литературе распространено мнение, что гальванические элементы преобразуют химическую энергию прямо в электрическую. Однако это не так: теплота химической реакции выделяется в раствор (окружающую среду) и в гальванических элементах.

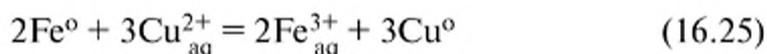
Таким образом, прямого преобразования химической энергии в электрическую с помощью гальванических элементов не существует.

Сделанные выводы распространяются и на концентрационные элементы. Обычно полагают, что в концентрационных элементах электрическая энергия создается за счет энергии Гиббса, заключенной в растворах с различной концентрацией — уравнение (16.19). Однако, смешивание идеальных растворов с различной концентрацией C_1 и C_2 не приводит к выделению теплоты [4], несмотря на различие в энергии Гиббса, равное $RT \ln(C_1/C_2)$. Это означает, что идеальные растворы с различной концентрацией не обладают потенциальной энергией, которую можно было бы использовать для производства работы. Концентрационные элементы производят электрическую энергию за счет теплоты окружающей среды [5] в процессе обратимого выравнивания концентраций.

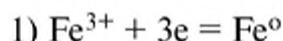
16.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ

Определение стандартного изменения функции Гиббса в реакции

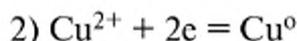
В качестве простого примера расчета стандартного изменения функции Гиббса в реакции с помощью электродных потенциалов рассмотрим реакцию



Ее можно записать как сумму двух полуреакций



$$E^\circ = -0,036 \text{ В}, \Delta_r G^\circ_1 = 3FE^\circ_1 = 3 \cdot 96450 \cdot 0,036 = 10417 \text{ Дж/моль};$$



$$E^\circ = 0,337 \text{ В}, \Delta_r G^\circ_2 = -2FE^\circ_2 = -2 \cdot 96450 \cdot 0,337 = -65007 \text{ Дж/моль}.$$

Умножая первую реакцию на коэффициент -2 , а вторую на 3 , получаем исходное суммарное уравнение со стандартным изменением функции Гиббса, равным

$$\Delta_r G^\circ = -2\Delta_r G^\circ_1 + 3\Delta_r G^\circ_2 = -215855 \text{ Дж/моль.}$$

Определение ионного произведения воды

Для определения ионного произведения воды можно использовать цепь



При давлении водорода 1 бар напряжение собранного электрохимического элемента равно

$$E = E^\circ - (RT/F) \cdot \ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) \cdot a(\text{H}^+_{\text{aq}})].$$

Величину $a(\text{H}^+_{\text{aq}})$ можно выразить через ионное произведение воды:

$$a(\text{H}^+_{\text{aq}}) = K_w/a(\text{OH}^-_{\text{aq}}).$$

Тогда

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - (RT/F) \cdot \ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) \cdot K_w/a(\text{OH}^-_{\text{aq}})] = \\ &= E^\circ - (RT/F) \cdot \ln K_w - (RT/F) \cdot \ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}})/a(\text{OH}^-_{\text{aq}})]. \end{aligned}$$

Если концентрация NaCl равна концентрации NaOH, то в области небольших концентраций электролитов можно положить $a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) \approx a(\text{OH}^-_{\text{aq}})$. Тогда

$$E = E^\circ - (RT/F) \cdot \ln K_w.$$

Таким образом, значение K_w можно определить, экстраполируя измеряемые величины напряжения гальванического элемента E на нулевые концентрации NaOH и NaCl при условии равенства этих концентраций.

Аналогичным образом с помощью гальванических элементов определяют константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований.

Определение произведения растворимости

В качестве примера рассмотрим процесс определения произведения растворимости какой-либо плохо растворимой соли серебра. Для этого достаточно измерить потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор малорастворимой соли серебра.

Зная потенциал электрода, можно рассчитать концентрацию катионов Ag^+ и, следовательно, произведение растворимости.

16.6. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

При составлении электрохимических цепей не всегда удается избежать жидкостного контакта двух растворов электролитов. На границе двух жидкостных фаз возникает гальвани-потенциал, который называется диффузионным потенциалом. Он возникает благодаря разности в коэффициентах диффузии различных ионов. Например, в случае жидкостного контакта двух электролитов одинаковой химической природы, но различной концентрации диффузионный потенциал возникает за счет различной подвижности катиона и аниона. Существование диффузионного потенциала при контакте двух жидких электролитов полностью избежать не удастся, и поэтому при измерении ЭДС будет возникать некоторая неопределенность. Обычно стараются уменьшить влияние диффузионного потенциала различными способами. Например, используют промежуточное соединение двух жидкостных фаз с помощью концентрированного раствора KCl . В этом случае диффузионный потенциал уменьшается благодаря близкой подвижности ионов калия и хлора.

Литература

1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия: Учебник для вузов. — М.: Химия; КолосС, 2006.
2. *Физическая химия / Под ред. Герасимова: В 2 т. Т. 2.* — М.: Мир, 1980.
3. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.* — Л.: Химия, 1983.
4. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966.
5. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. 4-е изд. — Л.: Химия, 1974.

ГЛАВА 17

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реальные химические превращения обычно протекают довольно сложным путем и не описываются, как правило, одной суммарной химической реакцией [1, 2]. Это относится даже к довольно простым, на первый взгляд, процессам, например, таким, как получение хлористого водорода из водорода и хлора



Приведенное выше уравнение отражает только суммарное химическое превращение. В реакторе эта реакция происходит только благодаря активному участию атомов водорода и хлора. До сих пор мы не интересовались деталями протекания химического процесса, так как было достаточно знать процесс в общем. Тем не менее, без знания деталей процесса невозможно ничего сказать о скорости химических превращений, т.е. о временах, за которые протекает процесс или устанавливается химическое равновесие.

В настоящем разделе будут рассмотрены скорости химических реакций и параметры, от которых они зависят.

17.1. ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ

Под простыми (одностадийными) химическими реакциями понимают реакции, в ходе которых реагенты превращаются в продукты без образования промежуточных веществ.

Например, образование молекул хлористого водорода в выше рассмотренном примере происходит следующим образом:



Приведенные реакции являются простыми в отличие от (17.1). Простые реакции в газовой фазе называют также элементарными.

Можно привести пример еще более простой элементарной реакции, с помощью которой мы и рассмотрим особенности элементарного акта:



В этой реакции атом водорода отрывает атом водорода от молекулы водорода. Поскольку слева и справа в уравнении реакции стоят одни и те же вещества, обсуждаемую реакцию называют вырожденной.

Пусть молекула водорода находится в основном состоянии с расстоянием между протонами, равным $r_0 = 0,747 \text{ \AA}$. Будем приближать к такой молекуле из бесконечности атом водорода по линии связи Н–Н таким образом, чтобы все три атома находились на одной линии (рис. 17.1). Расстояние между приближающимся атомом и ближайшим протоном в молекуле водорода обозначим через r_1 , а расстояние между протонами в молекуле водорода — через r_2 . Расстояние r_2 внутри молекулы водорода будет определяться общим поведением системы, и оно может меняться в ходе сближения атома и молекулы. Посмотрим, как потенциальная энергия всей системы зависит от расстояния r_1 (и r_2).

По мере сближения электронные оболочки атома водорода и молекулы водорода начинают перекрываться. Сначала на относительно больших расстояниях возникнет небольшое притяжение атома Н и молекулы H_2 . Это приведет к некоторому незначительному уменьшению потенциальной энергии. Однако при дальнейшем сближении начнут усиливаться электронное отталкивание и отталкивание ядер. Расстояние r_2 между атомами водорода в молекуле водорода будет увеличиваться. Потенциальная энергия системы начнет возрастать до тех пор, пока оба расстояния r_1 и r_2 не сравняются. В точке, в которой расстояния r_1 и r_2 окажутся равными, потенциальная энергия достигнет максимума. Как показывают специальные сложные расчеты, это расстояние примерно равно $r_1 = r_2 \approx 1 \text{ \AA}$. Говорят, что система в состоянии с максимальной потенциальной энергией находится в ситуации *переходного состояния*, или *активированного комплекса*. Переходным оно называется потому, что в этой точке происходит переход от исходных веществ к продуктам. Заметим, что в рассматриваемой системе минимальное значение максимума потенциальной энергии соответствует движению атомов водорода по прямой линии. Все остальные пути сближения атома и молекулы приводят к более высокому значению потенциальной энергии, которую должна иметь система, чтобы совершить переход от реагентов к продуктам. Поэтому

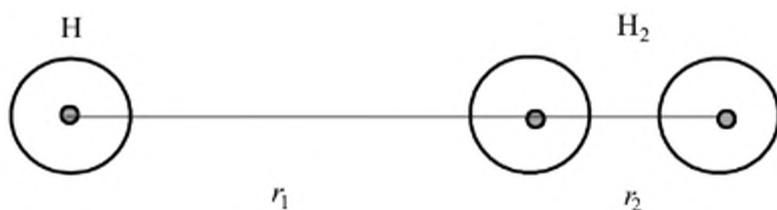


Рис. 17.1. Сближение атома водорода и молекулы водорода

направление, вдоль которого происходит наименьшее возрастание потенциальной энергии в ходе получения конечных продуктов, называют **координатой реакции**.

В общем случае координату реакции невозможно представить как изменение какого-либо одного расстояния. При движении вдоль координаты реакции в рассматриваемой реакции сначала сильное изменение испытывает расстояние r_1 : от $-\infty$ до расстояния, на котором достигается максимум потенциальной энергии, а затем — равновесное расстояние в молекуле водорода. Одновременно происходит изменение расстояния r_2 , но в обратном порядке.

При движении по координате реакции (рис. 17.2) наблюдается возрастание потенциальной энергии до некоторой максимальной величины E_a , которую называют **энергией активации**. Строго говоря, под истинной энергией активации прямой реакции понимают разность между нулевыми колебательными уровнями энергии системы в состоянии активированного комплекса и в состоянии исходных продуктов.

Чтобы реакция смогла произойти, система должна обладать энергией большей, чем энергия активации (это условие необходимое, но не достаточное). Тогда частицы могут преодолеть потенциальный барьер и исходные вещества смогут превратиться в продукты. Наличие энергии активации характерно для огромного числа химических реакций. Очень часто именно существование энергии активации вынуждает проводить реакции при повышенных температурах и/или использовать катализаторы. С другой стороны, именно наличие высоких энергий активации, например, для реакций молекулярного



Рис. 17.2. Изменение потенциальной энергии в системе H...H-N в зависимости от координаты реакции

кислорода и биологических молекул предотвращает окисление живых организмов до термодинамического равновесия — смеси CO_2 и воды.

Если продукты и исходные вещества в элементарной реакции не идентичны (т.е. реакция является невырожденной), то внутренняя энергия продуктов не будет совпадать с внутренней энергией исходных веществ. В таком случае кривая изменения потенциальной энергии координаты реакции окажется несимметричной (рис. 17.3).



Рис. 17.3. Зависимость потенциальной энергии для невырожденной реакции при движении по координате реакции

Энергии активации прямой ($E_{a\text{ пр}}$) и обратной ($E_{a\text{ обр}}$) реакций для невырожденного химического превращения будут отличаться на величину изменения внутренней энергии ΔU при переходе от исходных веществ к конечным:

$$E_{a\text{ обр}} = E_{a\text{ пр}} + \Delta U. \quad (17.5)$$

Элементарные реакции обычно проходят с участием одной молекулы, двух молекул, иногда — трех, т.е. могут различаться по числу молекул, участвующих в элементарном акте. Это позволяет дать классификацию элементарных актов по *принципу молекулярности*. Если в элементарном акте участвует только одна молекула, то реакцию называют **мономолекулярной**, если две — **бимолекулярной**, а если три — **тримолекулярной**.

17.2. СКОРОСТЬ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ. КОНСТАНТА СКОРОСТИ

Скорость реакции является количественной характеристикой протекания процесса во времени. Рассмотрим закрытую реакционную систему, содержащую разнообразные вещества A_i ($i = 1, 2, \dots, N$).

Под **скоростью реакции по веществу** A_i понимают скорость изменения количества этого вещества в системе.

Если в ходе реакции объем системы поддерживается постоянным и система однородна, то под скоростью реакции удобно понимать скорость изменения концентрации в единице объема.

Начнем наше рассмотрение с мономолекулярных реакций.

Формально мономолекулярный распад молекул полностью аналогичен радиоактивному распаду ядер. Следовательно, количество молекул в реакторе будет экспоненциально убывать по закону

$$N = N_0 \exp(-kt), \quad (17.6)$$

где N — число молекул в системе, N_0 — число молекул в начальный момент времени, k — константа скорости распада.

Рассмотрим более детально структуру константы скорости на примере мономолекулярного распада молекулы H_2^+ . Обратимся к диаграмме потенциальной энергии этой молекулы в зависимости от расстояния между ядрами (рис. 17.4).

Молекула H_2^+ , так же, как и любая другая молекула А–В, может в результате столкновений перейти в различные колебательные состояния, например в возбужденное состояние, отмеченное цифрой 1. Если молекула будет находиться в указанном колебательном состоянии, то амплитуда ее колебаний будет меняться в интервале, отмеченном на рис. 17.4 двумя крестиками. Частота колебаний порядка 10^{13} с^{-1} . В помеченном колебательном состоянии ядра не могут преодолеть энергию связывания и разойтись на бесконечно большое расстояние друг от друга. Таким образом, если энергия молекулы ниже порога диссоциации D_0 , то обсуждаемая реакция невозможна. Напомним, что величина D_0 соответствует энергии связи и представ-

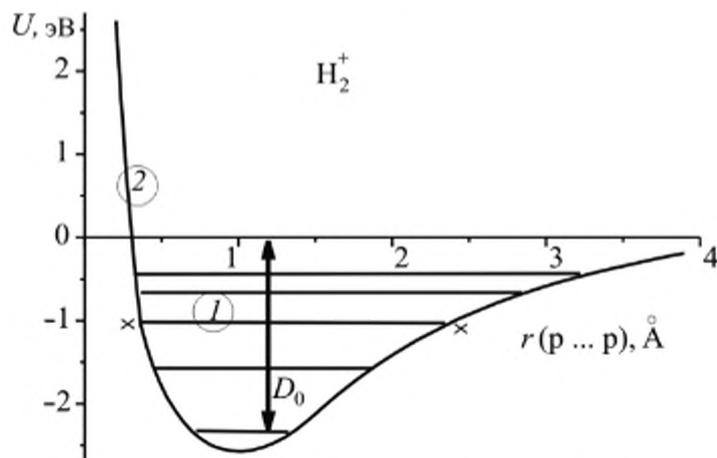


Рис.17.4. Мономолекулярный распад молекулы H_2^+

ляет собой разность энергий между основным состоянием двух разошедшихся фрагментов и нулевым колебательным уровнем в основном состоянии исходной молекулы.

Предположим далее, что молекула в результате сильного столкновения оказалась в состоянии с энергией, превышающей порог диссоциации. Например, это состояние 2 на рис. 17.4. В этой ситуации у молекулы достаточно энергии, чтобы атомы разлетелись на бесконечно большое расстояние, т.е. чтобы произошла реакция диссоциации. Таким образом, хотя реакция и является мономолекулярной, набор необходимой для распада энергии возможен лишь за счет передачи энергии при столкновениях с другими молекулами. Заметим, что вблизи порога диссоциации расстояния между колебательными уровнями крайне малы и молекулы получают дополнительную энергию из поступательной энергии окружающих молекул, т.е. малыми порциями. Поэтому можно считать, что как только молекула достигнет состояния с энергией диссоциации, она распадется очень быстро. Следовательно, скорость реакции должна быть пропорциональна числу (концентрации) молекул с энергией вблизи порога диссоциации. Число молекул с энергией, равной D_0 (число активированных молекул — $N_{\text{акт}}$), можно рассчитать в соответствии с *распределением Больцмана*:

$$N_{\text{акт}} = N \exp(-D_0/kT), \quad (17.7)$$

где N — полное число молекул в системе. Время жизни молекул в таком активированном состоянии (τ_a) примерно равно периоду колебаний, т.е. равно по порядку величины 10^{-13} с. Скорость реакции W при этом должна быть равной

$$W = -N_{\text{акт}}/\tau_a. \quad (17.8)$$

Знак « $-$ » поставлен для учета уменьшения количества распадающихся молекул во времени.

Величину $1/\tau_a$ в химической кинетике обычно обозначают через k_0

$$1/\tau_a = k_0. \quad (17.9)$$

Подставив в (17.8) число активированных молекул из (17.7), получим, что скорость реакции равна

$$W = -N_{\text{акт}}/\tau_a = -Nk_0 \exp(-D_0/kT). \quad (17.10)$$

На строгом математическом языке скорость реакции в единице объема определяют обычно через производную от числа или концентрации частиц в системе по времени

$$W = \frac{1}{V} dN / dt = -\frac{1}{V} N k_0 \exp(-D_0 / kT). \quad (17.11)$$

Величину k_0 называют **предэкспоненциальным множителем**, равным для мономолекулярных реакций примерно 10^{13} с^{-1} . Эксперименты показывают, что отклонения от этого значения в обе стороны обычно невелики и обычно лежат в пределах одного — двух порядков. Произведение $k_0 \exp(-D_0/kT)$ называют **константой скорости мономолекулярной реакции** и обозначают через k :

$$k = k_0 \exp(-E_a/kT). \quad (17.12)$$

Размерность константы скорости мономолекулярной реакции k — с^{-1} . Для реакций мономолекулярного распада молекул $E_a \approx D_0$. Энергию активации обычно рассчитывают не на одну молекулу, а на один моль. Поэтому постоянную Больцмана заменяют универсальной газовой постоянной:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT). \quad (17.13)$$

Если концентрация частиц одинакова во всех точках системы, то полное число частиц обычно заменяют на концентрацию C и уравнение, описывающее изменение концентрации во времени, имеет вид:

$$dC/dt = -kC. \quad (17.14)$$

Принято говорить, что это кинетическое уравнение для реакции **первого порядка** относительно концентрации C .

Простой подстановкой в (17.14) выражения

$$C = C_0 \exp(-kt), \quad (17.15)$$

где C_0 — концентрация в начальный (нулевой) момент времени, можно убедиться в том, что (17.15) полностью согласуется с (17.14). (Говорят, что уравнение (17.15) является решением дифференциального уравнения (17.14).)

При экспериментальном изучении мономолекулярных реакций константу скорости реакции несложно вычислить, построив экспериментальные данные по концентрациям в зависимости от времени в координатах $\ln(C_0/C) \div t$. В этом случае, как следует из (17.15), экспериментальная кривая будет представлять собой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой равен k (рис. 17.5)

$$\ln(C_0/C) = kt. \quad (17.16)$$

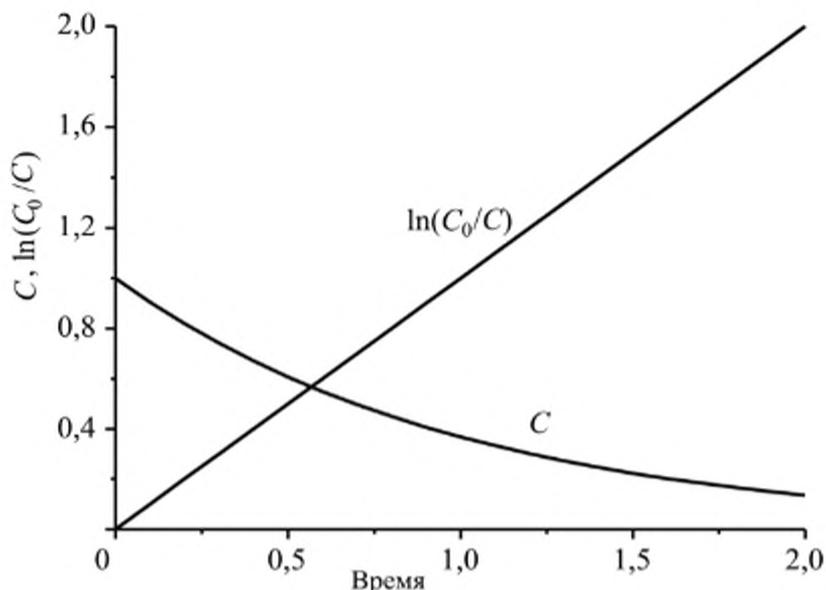
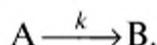


Рис. 17.5. Кинетическая кривая реакции, подчиняющаяся первому порядку и ее анаморфоза в полулогарифмических координатах
Тангенс угла наклона прямой равен k

До сих пор мы следили только за превращениями исходного вещества. Теперь обратимся к анализу поведения концентрации продуктов. Рассмотрим пока случай образования только одного продукта в мономолекулярной реакции



В этой реакции сколько молекул A исчезает, ровно столько же молекул B появляется. Поэтому если реакция происходит в растворе или в газовой фазе при неизменном объеме, то суммарная концентрация (суммарное давление) веществ A и B по ходу реакции не меняется. Следовательно, если в начальный момент времени $[B]_0 = 0$, то уравнение материального баланса для реакции имеет вид

$$[A] + [B] = [A]_0 = \text{const.} \quad (17.17)$$

Учитывая, что концентрация вещества A уменьшается во времени по экспоненциальному закону

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt), \quad (17.18)$$

для возрастания концентрации вещества B во времени находим

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 [1 - \exp(-kt)]. \quad (17.19)$$

Поведение концентраций веществ A и B во времени изображено на рис. 17.6.

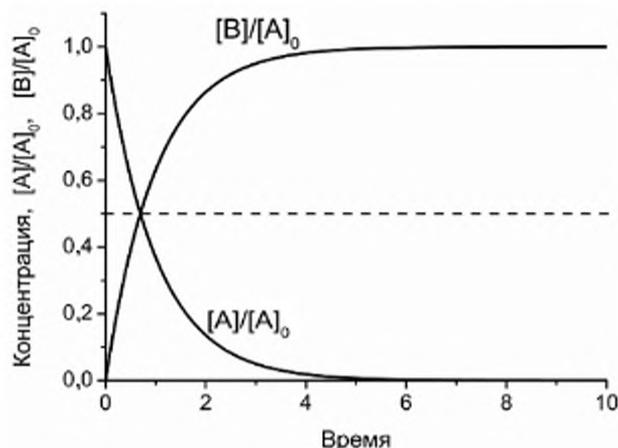
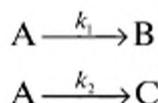


Рис. 17.6. Изменение во времени концентраций веществ А и В в реакции мономолекулярного превращения $A \rightarrow B$ с $k = 1$

Видно, что обе кривые совершенно симметричны относительно штриховой прямой, определяемой величиной $[A]_0/2$.

На практике довольно часто встречаются ситуации, когда одно и то же вещество способно одновременно мономолекулярно превращаться в несколько продуктов. Это означает, что в системе параллельно протекает несколько реакций. Например, в случае двух параллельно протекающих реакций можно записать уравнения



Исходное вещество претерпевает превращения по обоим каналам совершенно независимо. Будем считать, что обе реакции являются простыми и что в начальный момент конечные продукты в системе отсутствовали. Будем также считать, что обратные реакции не протекают.

Полная скорость W превращения вещества А представляет собой сумму скоростей превращения по обоим каналам. По аналогии с уравнениями (17.16) и (17.18) запишем

$$\begin{aligned} W = W_1 + W_2 = d[A]/dt &= -k_1[A] - k_2[A] = \\ &= -(k_1 + k_2)[A] = -k[A]. \end{aligned} \quad (17.20)$$

и

$$[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] = [A]_0 \exp(-kt), \quad (17.21)$$

где

$$k = k_1 + k_2. \quad (17.22)$$

Количество образующихся продуктов В и С пропорционально соответствующим константам скоростей

$$[B] = (k_1/k)[A_0] \{1 - \exp(-kt)\}, \quad [C] = (k_2/k)[A_0] \{1 - \exp(-kt)\}. \quad (17.23)$$

Отметим, что зависимость во времени концентрации любого продукта А, В или С определяется только суммарной константой скорости. Для раздельного определения констант скоростей необходимо измерять выход отдельных продуктов.

17.3. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Перейдем к рассмотрению элементарных бимолекулярных реакций, например реакции



Будем считать, что эта реакция протекает в идеальной газофазной системе. Бимолекулярные реакции обычно осуществляются при непосредственном контакте молекул исходных реагентов. В приведенном примере для образования молекулы С необходим контакт молекул А и В. В газовой фазе контакт А и В возникает при столкновении двух молекул. Следовательно, скорость реакции будет зависеть от частоты столкновений партнеров. Поэтому для расчета скорости реакции необходимо рассчитать частоту столкновений молекул А и В друг с другом.

С этой целью выберем какую-либо молекулу вещества А, которая движется со средней скоростью. Скорость молекулы А, конечно, меняется после соударений, но ее средняя скорость, рассчитанная, например, за 1 с, остается постоянной. Среднюю скорость v можно оценить из средней энергии (см. 8.2)

$$v \approx \sqrt{3kT/m}, \quad (17.25)$$

где m — масса молекулы.

За время $t_0 = 1$ с молекула пройдет путь, равный vt_0 . Этот путь не является прямой линией. Он представляет собой ломаную линию, так как молекула А после каждого соударения с другой молекулой меняет, как правило, направление своего движения. Так как сечение молекулы А обладает некоторой площадью σ , то путь молекулы в пространстве можно изобразить в виде некоторого ломаного цилиндра. При этом все молекулы веществ А и В, попадающие в этот цилиндр, сталкиваются с молекулой А (рис. 17.7). Нас, конечно, интересуют только столкновения с молекулами В, так как только эти столкновения приводят к реакции.

Из рис. 17.7 следует, что число таких столкновений за $t_0 = 1$ с будет равно числу молекул В, попавших в объем $v\sigma$, захватываемый

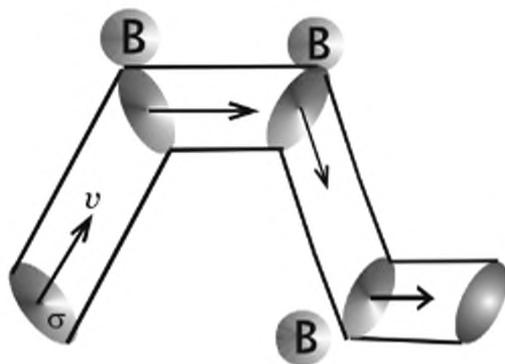


Рис. 17.7. Расчет числа столкновений молекул А и В в газовой фазе

летающей молекулой А. Если концентрация молекул В в 1 см^3 равна n_B , то число столкновений (Z_{AB}) молекул В с выбранной нами молекулой А за 1 с составит

$$Z_{AB} = n_B v \sigma = n_B \sigma \sqrt{3kT / m_A} . \quad (17.26)$$

Если число молекул А в одном см^3 равно C_A , то полное число столкновений Z молекул А и В в 1 см^3 за 1 с будет равно произведению

$$Z = Z_{AB} n_A = n_A n_B \sigma v = n_A n_B \sigma \sqrt{3kT / m_A} . \quad (17.27)$$

При выводе формулы (17.27) неявно предполагалось, что молекулы В — точечные. Однако реальные молекулы В имеют вполне определенный размер, и поэтому они наравне с молекулами А вносят свой вклад в величину площади столкновения σ . С учетом реальных размеров молекул А и В можно легко оценить площадь столкновения σ :

$$\sigma = \pi(r_A + r_B)^2, \quad (17.28)$$

где r_A и r_B — газокинетические радиусы молекул А и В. Для неполярных молекул наиболее просто оценить газокинетический радиус молекул из данных по плотности (ρ). Будем считать, что молекулы имеют шарообразную форму. Тогда, зная молекулярную массу (M), можно легко рассчитать объем (V) и радиус (r) молекулы:

$$V = M / (\rho N_A) \quad (17.29)$$

и

$$r = \sqrt[3]{3M / (4\pi\rho N_A)} . \quad (17.30)$$

Например, плотность жидкого азота равна 810 кг/м^3 . Отсюда находим, что радиус молекулы азота равен $0,16 \text{ нм}$. Типичное значение площади сечения для малых молекул близко к значению $0,1 \text{ нм}^2$.

Заметим, что молекулы В не находятся в покое и тоже движутся. Поэтому правильнее было бы использовать относительную скорость движения частиц, но этот учет только несколько изменит численное значение скорости частиц, что пока для наших целей не столь существенно.

Если бы реакция происходила при каждом соударении, то последнее выражение позволило бы рассчитать количество химических актов за 1 с, т.е. скорость реакции. На самом деле для осуществления превращения для большинства реакций требуется активация, так как реакции могут происходить, только если исходные молекулы имеют достаточно энергии для их осуществления. Поэтому по аналогии с мономолекулярными реакциями величину Z нужно домножить на экспоненциальный член $\exp(-E_a/RT)$. Скорость реакции W , выраженная через производные по концентрациям, примет вид

$$dC_A/dt = dC_B/dt = -Z \exp(-E/RT) = -k C_A C_B. \quad (17.31)$$

Обратим внимание на то, что скорость бимолекулярной реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов. Говорят, что уравнение (17.31) соответствует реакции **второго порядка** по концентрациям реагентов. Константу k называют **константой скорости бимолекулярной реакции**. Найдем ее размерность. Если концентрация реагентов измеряется в числе молекул в 1 см^3 , то, записав уравнение (17.23) в размерностях

$$\begin{aligned} & \text{молекула}/[\text{см}^3 \cdot \text{с}] = \\ & = [\text{размерность } k] \text{ молекула}/\text{см}^3 \text{ молекула}/\text{см}^3, \end{aligned} \quad (17.32)$$

находим

$$[\text{размерность } k] = \text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с}). \quad (17.33)$$

Бимолекулярную константу скорости, как это следует из (17.23), можно представить в виде

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (17.34)$$

где предэкспоненциальный множитель k_0 имеет вид

$$k_0 = \sigma \sqrt{3kT/m_A}. \quad (17.35)$$

Подставляя в (17.35) численные значения, например для молекулы метана, и взяв для σ значение $10^{-19} \text{ м}^2/\text{молекула}$, найдем

$$\begin{aligned} k_0 &= 10^{-19} \text{ м}^2 / \text{молекула} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/(\text{молекула} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}/(6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекула}/\text{моль})}} = \\ &= 0,68 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 / (\text{молекула} \cdot \text{с}) \approx 10^{-10} \text{ см}^3 / (\text{молекула} \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

Величина $k_0 = 10^{-10}$ см³/(молекул·с) типична для многих бимолекулярных реакций.

При работе с растворами концентрации измеряют обычно в единицах моль/л. В этом случае концентрации в различных системах единиц связаны между собой соотношением

$$C [\text{молекула/см}^3] = C [\text{моль/л}] \cdot 6,02 \cdot 10^{20}. \quad (17.36)$$

Предэкспоненциальные множители пересчитывают аналогичным образом:

$$k_0 [\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})] = k_0 [\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})] / 6,02 \cdot 10^{20}. \quad (17.37)$$

Таким образом, если концентрация измеряется в моль/л, то типичная величина предэкспоненциального множителя равна 10^{10} – 10^{11} л/(моль·с).

Очень часто говорят, что для ускорения многих реакций в два раза достаточно поднять температуру примерно на 10°C. Дело в том, что большое количество химических процессов изучается при температурах вблизи комнатных. Ускорение реакции примерно в два раза означает, что энергия активации реакции лежит в районе 70 кДж/моль. Если энергия активации значительно выше 70 кДж/моль, то реакция вблизи комнатной температуры не происходит. Если энергия активации ниже этого значения, то реакция происходит достаточно быстро и нужда в повышении температуры часто отпадает. Таким образом, утверждение об удвоении скорости реакции при увеличении температуры на 10 °С довольно часто оправдано.

17.4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Скорость реакции второго порядка в общем случае определяется выражением (17.31). Анализ этого выражения в общем случае можно найти в специальных руководствах. Здесь же мы рассмотрим простейший случай реакции второго порядка, когда реакция проходит между одинаковыми частицами:



Скорость W этой реакции пропорциональна числу встреч частиц A друг с другом

$$W = d[A]/dt = -2k[A]^2. \quad (17.38)$$

Коэффициент «2» возник вследствие того, что в каждом элементарном акте исчезают сразу две частицы A . Непосредственной проверкой можно убедиться, что зависимость концентрации вещества A от времени правильно описывается выражением

$$[A] = [A]_0 / (1 + 2k[A]_0 t), \quad (17.39)$$

где $[A]_0$ — концентрация вещества А в нулевой момент времени.

Константу скорости бимолекулярной реакции определяют из экспериментальных данных, строя зависимость $1/[A] - 1/[A]_0$ от времени. Действительно, из (17.39) следует, что

$$1/[A] - 1/[A]_0 = 2kt. \quad (17.40)$$

Поэтому в координатах $1/[A] - 1/[A]_0 \div t$ получим прямую, исходящую из начала координат с тангенсом угла наклона, равным $2k$.

17.5. КИНЕТИКА БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ, КОНТРОЛИРУЕМАЯ ДИФФУЗИЕЙ

При протекании реакций в жидкости и в твердых телах часты ситуации, когда скорость бимолекулярной реакции определяется не непосредственно реакционной способностью молекул реагентов, а скоростью встреч реагирующих молекул друг с другом. В этом случае говорят, что скорость реакции контролируется (лимитируется) диффузией. Для диффузионно контролируемых реакций предполагается, что молекулы мгновенно вступают в реакцию при взаимном касании, т.е. когда расстояние между центрами молекул становится равным сумме радиусов (R) обеих молекул, $R = r_A + r_B$. Следовательно, если вокруг молекулы А (или В) провести сферу радиуса R , то на этой сфере концентрация молекул В (или А) равна нулю. Концентрация молекул В (или А) в зависимости от расстояния от молекулы А (или В) достигнет своего среднего по раствору значения на расстояниях, характерных для молекулярных размеров, а это расстояния порядка R . Таким образом, скорость гибели молекул В (W_B) будет пропорциональна потоку молекул В на сферу радиуса R , который равен произведению площади, на которой происходит реакция ($4\pi R^2$), на коэффициент взаимной диффузии (D) и на градиент концентрации молекул В вокруг молекул А ($\Delta[B]/\Delta r \approx [B]/R$):

$$W_B \approx -4\pi R^2 D (\Delta[B]/\Delta R) \approx -4\pi R^2 D [B]/R = -4\pi R D [B]. \quad (17.41)$$

Коэффициент взаимной диффузии $D = D_A + D_B$ учитывает диффузионную подвижность обеих частиц. Знак минус в (17.41) учитывает, что в реакции молекулы В исчезают. Для того чтобы получить полное выражение для скорости реакции, нужно умножить последнее выражение на концентрацию молекул А. В итоге для скорости реакции получаем

$$W = -4\pi R D [A][B]. \quad (17.42)$$

Сравнение этого выражения с (17.27) показывает, что константа скорости реакции, лимитируемой диффузией, определяется выражением

$$k_D = 4\pi RD. \quad (17.43)$$

Для частиц радиусом 3 \AA с типичными для невязких жидкостей коэффициентами диффузии около $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ получаем, что величина константы скорости бимолекулярной реакции, лимитируемой диффузией, составляет около $10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ или $10^{10} \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$. Это значение определяет предельную, максимально возможную величину константы скорости в жидкой фазе при обычных температурах.

Итак, если кинетическая константа скорости реакции (k) существенно превосходит диффузионную константу скорости k_D ($k \gg k_D$), то реакция лимитируется диффузией и эффективная константа скорости бимолекулярной реакции ($k_{\text{эфф}}$) равна диффузионной: $k_{\text{эфф}} \approx k_D$. В другом крайнем случае, когда диффузия очень быстрая и $k_D \gg k$, скорость реакции контролируется кинетической константой скорости и $k_{\text{эфф}} \approx k$. В промежуточном случае, когда кинетическая константа сравнима с диффузионной константой скорости, эффективную константу скорости реакции можно рассчитать по уравнению

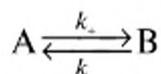
$$k_{\text{эфф}} = k k_D / (k + k_D). \quad (17.44)$$

Выражение (17.44) является наиболее общим выражением, определяющим константу скорости реакции в конденсированной фазе.

17.6. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

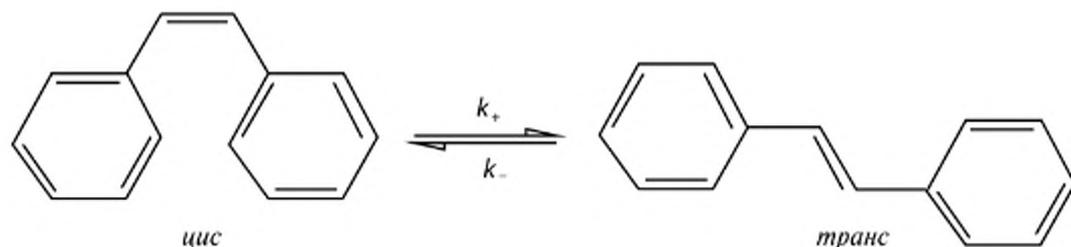
В результате протекания химических реакций в системе рано или поздно установится химическое равновесие, но это отнюдь не означает, что реакции перестанут протекать. Дело в том, что в равновесии скорости протекания процессов в прямом и обратном направлениях выравниваются. Установим связь между кинетическими параметрами прямой и обратной реакций с термодинамическими параметрами, описывающими равновесное состояние.

Рассмотрим установление равновесия на самом простом примере



протекания мономолекулярной реакции:

В качестве примера такой реакции можно привести мономолекулярную изомеризацию *цис*-дифенилэтилена в *транс*-дифенилэтилен:



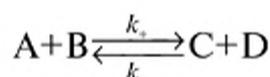
Константу скорости прямой реакции обозначим через k_+ , а обратной через k_- . Так как в равновесии скорости прямой W_+ и обратной W_- реакций ($W_+ = W_-$) равны, то можно записать

$$k_+[A] = k_-[B].$$

Отсюда находим, что отношение равновесных концентраций исходного реагента и конечного продукта равно отношению констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$[B]/[A] = k_+/k_- \quad (17.45)$$

Отметим, что аналогичное выражение для отношения равновесных концентраций характерно и для бимолекулярных реакций. Например, в случае реакции



из равенства скоростей прямой и обратной реакций

$$k_+[A][B] = k_- [C][D]$$

получаем

$$[C][D]/\{[A][B]\} = k_+/k_- \quad (17.46)$$

С другой стороны, равновесные отношения концентраций продуктов и исходных веществ непосредственно связаны с константой равновесия K_C :

$$[B]/[A] = K_C$$

или

$$[C][D]/\{[A][B]\} = K_C.$$

Следовательно, константу равновесия можно выразить через константы скоростей прямой и обратной реакций

$$K_C = k_+/k_- \quad (17.47)$$

Теперь установим связь энергий активации прямой (E_{a+}) и обратной (E_{a-}) реакций, а также предэкспоненциальных множителей пря-

мой (k_{0+}) и обратной (k_{0-}) реакций с равновесными термодинамическими параметрами. Для этого запишем уравнение (17.47) в более детальном виде:

$$\exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = (k_{0+}/k_{0-}) \cdot \exp[-(E_+ - E_-)/RT]. \quad (17.48)$$

Выражение для стандартного изменения функции Гиббса в реакции $\Delta_r G^\circ$ представим в обычной форме:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ. \quad (17.49)$$

Если в реакции число частиц не меняется, то

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ.$$

Если число частиц меняется ($\Delta n \neq 0$), то в случае идеальных газофазных систем запишем

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta n pV = \Delta_r U^\circ + \Delta n RT. \quad (17.50)$$

Следовательно, с учетом (17.50) можно написать

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r U^\circ - T\Delta_r S^\circ + \Delta n RT. \quad (17.51)$$

Подставляя (17.51) в (17.48), получаем

$$\begin{aligned} (k_{0+}/k_{0-}) \cdot \exp[-(E_+ - E_-)/RT] = \\ = \exp[(\Delta_r S^\circ/R) - \Delta n] \cdot \exp(-\Delta_r U^\circ/RT). \end{aligned} \quad (17.52)$$

Сравнение левой и правой частей (17.41) позволяет установить искомую связь кинетических и термодинамических параметров равновесной реакции:

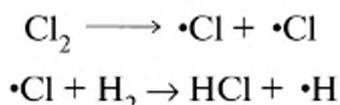
$$(k_{0+}/k_{0-}) = \exp[(\Delta_r S^\circ/R) - \Delta n], \quad (17.53)$$

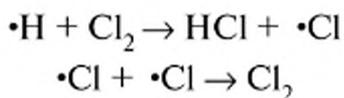
$$E_+ - E_- = \Delta_r U^\circ. \quad (17.54)$$

Таким образом, исследуя кинетические параметры, можно рассчитать и некоторые термодинамические параметры системы.

17.7. ПОНЯТИЕ О СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

Сложные химические превращения не описываются, как правило, одной элементарной химической реакцией. Например, упомянутое ранее термически активированное образование хлористого водорода включает систему уравнений из четырех основных химических элементарных реакций:





Данная схема является типичным примером цепного *неразветвленного* процесса. Действительно, в соответствии с [2]

цепными называются процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, идущих с сохранением свободной валентности.

Первая реакция представляет собой термическую диссоциацию молекулярного хлора на два реакционноспособных атома хлора. Эту стадию называют *реакцией зарождения цепи*: при ее протекании возникают активные частицы, ответственные за химическое превращение. На следующей стадии атомы хлора реагируют с молекулой водорода, которая сопровождается появлением конечного продукта и другой активной частицы — атома водорода. На третьей стадии атом водорода реагирует с молекулой газообразного хлора и происходит образование опять молекулы конечного продукта и атома хлора. Таким образом, в результате протекания второй стадии атом хлора исчезает, но появляется атом водорода, который опять дает атом хлора. Этот процесс продолжается до тех пор, пока активные частицы не исчезнут. Вторая и третья стадии называются стадиями *продолжения цепи*. Последняя стадия рекомбинации атомов хлора связана с гибелью активных центров — это стадия *гибели (обрыва) цепи*.

Очень часто в цепных неразветвленных процессах можно наблюдать достаточно длинные цепи — длиной несколько тысяч последовательных превращений реакционноспособных частиц (в нашем случае атомов H и Cl). Это означает, что атом хлора (или атом водорода) несколько тысяч раз вступит в реакцию, и исчезнет, и вновь возникнет, прежде чем ему встретится другой атом хлора, с которым он вступит в реакцию рекомбинации.

Цепные процессы достаточно часто встречаются в лабораторной и промышленной практике, а также в природе. Например, образование и гибель озонного слоя в атмосфере Земли описываются цепным неразветвленным процессом. Некоторые процессы полимеризации также происходят цепным путем.

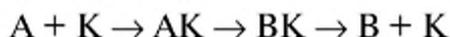
Наряду с неразветвленными цепными реакциями встречаются и разветвленные. В *разветвленных* цепных процессах элементарная реакция одной активной частицы может привести к образованию нескольких активных частиц. В свою очередь полученные активные частицы могут также образовать снова несколько активных частиц и т.д. В результате происходит лавинообразное накопление активных

центров, и реакция заканчивается взрывом. Так протекает взрыв смеси водорода и кислорода, взрыв атомной бомбы.

Важную роль в промышленных и природных процессах играют *каталитические* и *автокаталитические* реакции.

Под **катализом** понимают ускорение химических реакций в присутствии малых количеств добавленных в систему веществ, называемых **катализаторами**.

Молекулы катализатора вступают в химические реакции с исходными веществами, образуя промежуточные соединения, в которых достаточно быстро протекает процесс с образованием молекул продуктов. После этого молекулы катализатора готовы снова к реакции с исходными веществами. В итоге катализатор не претерпевает химических превращений и сохраняется в неизменном количестве. Сказанное можно представить в виде такой схемы:



где *A* — молекула исходного вещества, *K* — молекула катализатора, *AK* — промежуточное образование, состоящее из молекулы исходного вещества и молекулы катализатора, *BK* — промежуточное образование, состоящее из молекулы продукта и молекулы катализатора, *B* — молекула продукта. Выигрыш от применения катализатора часто связан с резким снижением энергии активации реакции образования продукта *B* из исходного вещества *A* по сравнению с системой, в которой катализатор отсутствует. Существенно, что присутствие катализатора не меняет термодинамических констант равновесия для реакций превращения реагента *A* в продукт *B*.

Отметим, что катализ применяется на основной массе химических производств. В природе, в живых организмах большинство реакций протекает под действием катализаторов, называемых **ферментами**. Ферменты представляют собой сложные образования на основе белковых молекул.

В ряде химических процессов иногда наблюдается самоускорение образования конечных продуктов в результате каталитического действия продуктов реакции. Это явление называется **автокатализом**.

Литература

1. Пурмаль А.П. «А, Б, В... химической кинетики». — М.: Академкнига, 2004.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1985.

ОБ АВТОРАХ

Бажин Николай Михайлович — д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Новосибирского государственного университета, заведовал кафедрой химии окружающей среды, в течение десяти лет работал деканом факультета естественных наук. Бажин Н.М. читал лекции и вел семинарские занятия по курсам «Строение вещества и физические методы исследования», «Химическая термодинамика», «Фотохимия», «Магнитная радиоспектроскопия», «Химия атмосферных процессов». Опубликовал свыше десяти учебников и учебных пособий, в том числе учебник «Термодинамика для химиков», изданный издательством КолосС в соавторстве с академиком В.Н. Пармоном и доцентом В.А. Иванченко.

Пармон Валентин Николаевич — д-р хим. наук, профессор, академик РАН, директор Института катализа СО РАН, зав. кафедрой физической химии НГУ, лауреат Государственной премии России за 2009 г. В течение многих лет читал для студентов НГУ курс «Химическая термодинамика», продолжает читать курсы «Термодинамика неравновесных процессов» и «Термодинамика функционирующего катализатора». Пармон В.Н. опубликовал несколько учебных пособий и учебников, из которых можно выделить «Термодинамика для химиков», опубликованный в соавторстве с профессором Н.М. Бажиным и доцентом В.А. Иванченко, «*Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes for Chemists with a Particular Application to Catalysis*», изданный на английском языке издательством Elsevier.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1	
ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ	5
1.1. Структура и свойства элементарных частиц	5
1.2. Ядра и атомы	13
Литература	17
Глава 2	
ВЕРОЯТНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ, ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА, КВАНТОВАНИЕ, Ψ- ФУНКЦИЯ	18
2.1. Вероятность, плотность вероятности.....	18
2.2. Волновые свойства микрочастиц.....	21
2.3. Квантование. Описание простейших систем	28
Литература	39
Глава 3	
АТОМ ВОДОРОДА	40
3.1. Уровни энергии атома водорода	40
3.2. Волновые функции атома водорода	42
3.3. Форма атомных орбиталей.....	45
3.4. Вырождение уровней энергии в атоме водорода.....	50
3.5. Устойчивость атома водорода	52
Литература	53
Приложение к гл. 3	
Волновые функции водородоподобных атомов [4]	54
Глава 4	
ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА	56
Глава 5	
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	69
5.1. Определения.....	69
5.2. Природа химической связи.....	70
5.3. Энергия связи в молекуле, потенциал ионизации молекулы	81
5.4. Гибридные орбитали	82

5.5.	Молекулярные орбитали.....	86
5.6.	Двухатомные молекулы.....	91
5.7.	Молекулярные орбитали многоатомных молекул.....	99
5.8.	Донорно-акцепторные связи.....	101
5.9.	Электроотрицательность.....	101
5.10.	Водородные связи.....	104
5.11.	Электрические дипольные моменты молекул.....	104
	Литература.....	108
	Приложение к гл. 5. Выражения для гибридных орбиталей как суперпозиции ортогональных атомных орбиталей.....	108
Глава 6		
	ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.....	110
6.1.	Размеры атомов и молекул.....	110
6.2.	Правила Гиллеспи.....	113
6.3.	Строение координационных соединений.....	118
6.4.	Строение органических соединений.....	119
	Литература.....	121
Глава 7		
	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ.....	122
7.1.	Степени свободы.....	122
7.2.	Общие основы спектроскопии.....	127
7.3.	Закон Бугера–Ламберта–Бера.....	128
7.4.	Электронная спектроскопия.....	130
7.5.	ИК-спектроскопия.....	133
7.6.	Вращательная спектроскопия.....	135
7.7.	Магнитная радиоспектроскопия.....	136
7.8.	Метод рентгеновской дифракции.....	147
7.9.	Масс-спектрометрия.....	147
	Литература.....	147
Глава 8		
	АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.....	148
8.1.	Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.....	148
8.2.	Нековалентные взаимодействия.....	152
8.3.	Состояние идеального газа.....	158
8.4.	Состояние неидеального газа.....	160

8.5.	Жидкости.....	161
8.6.	Твердые тела.....	163
8.7.	Растворы.....	164
8.8.	Подвижность молекул в растворах	165
	Литература.....	169
Глава 9		
	ЭНТРОПИЯ	170
9.1.	Самопроизвольные процессы	170
9.2.	Энтропия. Изменение энтропии в изолированной системе.....	177
9.3.	Термодинамическое выражение для энтропии.....	179
9.4.	Энтропия и беспорядок	181
	Литература.....	183
Глава 10		
	ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	184
10.1.	Основные понятия химической термодинамики.....	184
10.2.	Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.....	189
10.3.	Второе начало термодинамики	194
10.4.	Функции Гельмгольца и Гиббса.....	196
10.5.	Фундаментальные функции	199
	Литература.....	200
Глава 11		
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	201
11.1.	Химическая переменная.....	201
11.2.	Стандартные состояния. Стандартные условия	203
11.3.	Стандартные термодинамические величины образования веществ.....	206
11.4.	Изменение стандартных термодинамических величин в химических реакциях	208
11.5.	Тепловой эффект при постоянном объеме и постоянном давлении в газе	209
11.6.	Закон Гесса.....	210
11.7.	Направление самопроизвольного процесса в закрытой системе. Условия равновесия.....	212
	Литература.....	215

Глава 12

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАБОТА И ТЕПЛОТА

12.1. Химический потенциал	216
12.2. Выражение для химического потенциала	219
12.3. Константа равновесия химической реакции	222
12.4. Направление химической реакции	227
12.5. Различные варианты записи констант равновесия	229
12.6. Решение задач по определению равновесного состава	230
12.7. Зависимость равновесного состава от давления	232
12.8. Влияние температуры на константу равновесия	233
12.9. Механизм получения теплоты и полезной работы в обратимых химических системах.....	234
Литература	238

Глава 13

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

13.1. Условия равновесия в гетерогенной системе.....	239
13.2. Число термодинамических степеней свободы системы. Правило фаз Гиббса.....	240
13.3. Химическое равновесие с участием твердых или жидких веществ.....	242
13.4. Давление насыщенного пара над чистыми конденсированными телами	244
Литература	245

Глава 14

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

14.1. Классификация растворов.....	246
14.2. Давление пара над растворами. Закон Рауля	247
14.3. Растворимость газа в жидкости. Закон Генри	249
14.4. Фазовые диаграммы двухкомпонентных жидких растворов. Равновесие «жидкость–пар». Полная смешиваемость в обеих фазах	250
14.5. Эбулиоскопия.....	256
14.6. Криоскопия. Равновесие «жидкая смесь–кристалл»	258
14.7. Осмотическое давление	261
14.8. Активность вещества.....	263
14.9. Химические превращения в растворах.....	265
Литература	267

Глава 15	
ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	268
15.1. Электролиты.....	268
15.2. Сольватация ионов.....	269
15.3. Кислоты и основания.....	271
15.4. Диссоциация воды.....	272
15.5. Диссоциация кислот и оснований.....	273
15.6. Диссоциация сильной кислоты и сильного основания.....	275
15.7. Диссоциация слабой кислоты или основания.....	276
15.8. Смесь сильной и слабой кислот.....	280
15.9. Диссоциация двухосновных кислот.....	280
15.10. Смесь сильной кислоты и сильного основания.....	282
15.11. Растворы труднорастворимых электролитов.....	283
15.12. Буферные растворы.....	285
15.13. Термодинамические параметры реакций с участием ионов в растворах.....	287
15.14. Реакции с участием воды в качестве реагента.....	288
15.15. Ионная сила. Влияние ионной силы на равновесие.....	288
Литература.....	289
Глава 16	
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ.....	291
16.1. Реакции на электродах.....	292
16.2. Гальвани-потенциал. Электрохимический потенциал.....	295
16.3. Электрохимические цепи. Электродные потенциалы.....	297
16.4. Связь электродных потенциалов с функцией Гиббса.....	301
16.5. Использование электродных потенциалов для определения термодинамических параметров системы.....	303
Определение стандартного изменения функции Гиббса в реакции.....	303
Определение ионного произведения воды.....	304
Определение произведения растворимости.....	304
16.6. Диффузионный потенциал.....	305
Литература.....	305
Глава 17	
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	306
17.1. Простые реакции.....	306

17.2. Скорость мономолекулярной реакции. Константа скорости.....	309
17.3. Бимолекулярные реакции	315
17.4. Кинетика реакций второго порядка.....	318
17.5. Кинетика бимолекулярных реакций, контролируемая диффузией	319
17.6. Обратимые реакции.....	320
17.7. Понятие о сложных реакциях.....	322
Литература	324
Об авторах.....	325

По вопросам приобретения книг обращайтесь:
Отдел продаж «ИНФРА-М» (оптовая продажа):
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр.1
Тел. (495) 280-15-96; факс (495) 280-36-29
E-mail: books@infra-m.ru

•

Отдел «Книга—почтой»:
тел. (495) 280-15-96 (доб. 246)

Учебное издание

*Николай Михайлович Бажин
Валентин Николаевич Пармон*

НАЧАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Подписано в печать 25.12.2014.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Гарнитура Newton.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,0. Уч.-изд. л. 22,54
Тираж 400 экз. Заказ №
ТК 229900-420417-251214

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
Тел.: (495) 280-15-96, 280-33-86. Факс: (495) 280-36-29
E-mail: books@infra-m.ru <http://www.infra-m.ru>