

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

**О. А. Кузнечиков**

# **ХИМИЯ**

**Учебное пособие**

**Волгоград. ВолгГАСУ. 2016**



© Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный  
архитектурно-строительный университет», 2016

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73  
К891

Рецензенты:

кандидат технических наук *В. Н. Прокишиц*,  
доцент кафедры химии и методики преподавания химии  
Волгоградского государственного социально-педагогического университета;  
кандидат химических наук *Ж. Н. Малышева*, доцент кафедры аналитической,  
физической химии и физикохимии полимеров  
Волгоградского государственного технического университета

*Утверждено редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

**Кузнечиков, О. А.**

К891 Химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. А. Кузнечиков ;  
М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит.  
ун-т. — Электронные текстовые и графические данные (2,1 Мбайт). — Волго-  
град : ВолгГАСУ, 2016. — Электронное издание сетевого распростране-  
ния. — Систем. требования: PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet  
Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского госу-  
дарственного архитектурно-строительного университета. Режим доступа:  
<http://www.vgasu.ru/publishing/on-line/> — Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-98276-829-2

Изложены основные положения и законы химии, современные представления о строе-  
нии атомов и химической связи. Рассмотрена энергетика химических реакций, даны сведе-  
ния о межмолекулярных взаимодействиях, растворах, дисперсных системах. Подробно  
описаны поверхностные явления, в частности адсорбция и процессы с участием поверхно-  
стно-активных веществ.

Для студентов направления подготовки 15.03.02 «Технологические машины и обо-  
рудование» профиля «Морские нефтегазовые сооружения» всех форм обучения.

Для удобства работы с изданием рекомендуется пользоваться функцией Bookmarks  
(Закладки) в боковом меню программы Adobe Reader и системой ссылок.

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73

ISBN 978-5-98276-829-2



© Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный архитектурно-  
строительный университет», 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ .....	4
1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения .....	4
1.2. Основные законы химии .....	6
2. СТРОЕНИЕ АТОМА .....	9
2.1. Модель атома по Резерфорду. Постулаты Бора .....	9
2.2. Уравнение де Бройля и принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шредингера. Орбиталь .....	13
2.3. Строение многоэлектронных атомов. Квантовые числа. Уровни и подуровни. Принцип Паули .....	15
2.4. Порядок заполнения электронами уровней и подуровней .....	18
3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА .....	21
3.1. Периодический закон и Периодическая система химических элементов .....	21
3.2. Изменение свойств элементов по периодам и группам Периодической системы .....	27
3.3. Энергия ионизации атома и сродство атома к электрону. Ряд электроотрицательностей .....	29
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ .....	34
5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ .....	38
6. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	42
6.1. Основные понятия и определения химической термодинамики .....	42
6.2. Внутренняя энергия, теплота и работа .....	44
6.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия .....	45
6.4. Тепловые эффекты химических реакций .....	47
6.5. Закон Гесса .....	50
6.6. Энтальпия образования химических соединений .....	52
6.7. Следствие из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов по величинам энтальпий образования .....	55
6.8. Второй закон термодинамики. Термодинамическая вероятность и энтропия .....	56
6.9. Два фактора протекания химической реакции. Изобарно-изотермический потенциал .....	59
6.10. Константа равновесия гомогенной реакции и ее взаимосвязь с изобарно-изотермическим потенциалом .....	61
7. РАСТВОРЫ .....	64
7.1. Произведение растворимости. Вычисление концентраций ионов, входящих в состав малорастворимого электролита .....	64
7.2. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда .....	66
7.3. Ионная атмосфера. Межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов .....	68
8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ .....	70
8.1. Дисперсные системы: общие положения и виды классификации .....	70
8.2. Факторы устойчивости дисперсных систем .....	73
9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ .....	77
9.1. Явление поверхностного натяжения .....	77
9.2. Явление смачивания .....	83
9.3. Явления когезии и адгезии .....	86
9.4. Явление адсорбции .....	88
9.5. Природа поверхностной активности и классификация поверхностно-активных веществ .....	96
9.6. Мицеллообразование поверхностно-активных веществ .....	103
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	106

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

## 1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения

**Определение химии.** Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами.

Таким образом, **химия** — это наука о веществах и законах их превращений. Объектом изучения в химии являются химические элементы и их соединения.

**Химическим элементом** называют вид атомов с одинаковым зарядом ядер. В свою очередь, **атом** — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Таким образом, каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов. Атомы данного элемента характеризуются одинаковыми свойствами.

**Молекулой** называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов. Молекулы могут быть одно-, двух- и многоатомными. Они являются составными частицами вещества.

Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют простым (или элементарным), например He, Ar, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>8</sub> и P<sub>4</sub>. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии. Если молекула вещества состоит из разных атомов, то вещество называют сложным (или химическим соединением), например CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Любое вещество характеризуется определенным составом (природой и числом атомов в его молекуле), строением (пространственным расположением атомов в молекуле) и определенными физическими и химическими свойствами.

Химические свойства вещества характеризуют его способность участвовать в химических реакциях, т. е. процессах превращения одних веществ в другие. Для понимания этих свойств необходимо знать и состав, и строение вещества. Поэтому химия изучает состав, строение, свойства веществ и их превращения.

**Молекулярная масса.** Абсолютная молекулярная масса измеряется в принятых единицах массы: граммах, килограммах и т. д. Однако при этом пришлось бы использовать числа, очень неудобные для восприятия и расчетов. Так, одна атомная единица массы в единицах массы СИ составляет  $1,66057 \cdot 10^{-27}$  кг, т. е. атом водорода «весит» приблизительно  $1,7 \cdot 10^{-27}$  кг. Таким образом, значения молекулярных масс сложных веществ, выраженные в килограммах, имеют порядок  $10^{-27} \dots 10^{-24}$  кг.

Гораздо более информативной является величина относительной молекулярной массы. **Относительная молекулярная масса  $M_r$**  — это масса атома или молекулы, отнесенная к значению атомной единицы массы. Иначе говоря, это значение массы атома или молекулы, выраженное в атомных единицах массы.

В настоящее время в качестве атомной единицы массы (а. е. м.) принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . В соответствии с этим **относительной атомной массой** (сокращенно — атомной массой) элемента называют отношение массы его атома к 1/12 части массы атома  $^{12}\text{C}$ . Аналогично **относительной молекулярной массой** (сокращенно — молекулярной массой) простого или сложного вещества называют отношение массы его молекулы к 1/12 части массы атома  $^{12}\text{C}$ . Поскольку масса любой молекулы равна сумме масс составляющих ее атомов, то относительная молекулярная масса равна сумме соответствующих относительных атомных масс.

**Количество вещества.** **Количество вещества** — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль. **Моль** — количество вещества системы, которое содержит столько определенных структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и т. д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12.

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин: моль молекул, моль атомов, моль ионов, моль электронов или моль других частиц или групп частиц, например моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Так как 0,012 кг углерода-12 содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомов углерода (число Авогадро), то моль — такое количество вещества, которое содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.).

Массу одного моля вещества называют **молярной массой  $M$** . Единицей измерения молярной массы является г/моль (иногда кг/моль). Молярная масса численно равна относительной молекулярной массе.

## 1.2. Основные законы химии

**Закон сохранения массы (веса):** масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна массе (весу) веществ, образующихся в результате реакции.

М. В. Ломоносов впервые сформулировал этот закон в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах в 1756 г.

Несколько позже, в 1789 г., закон сохранения массы был независимо от Ломоносова установлен французским химиком А. Л. Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела  $m$  и его энергией  $E$  существует связь, выражаемая соотношением

$$E = mc^2,$$

где  $c$  — скорость света в вакууме,  $2,997925 \cdot 10^8$  м/с (или приблизительно 300 000 км/с).

Это уравнение Эйнштейна справедливо как для макроскопических тел, так и для микрочастиц (например, электронов, протонов). При химических реакциях всегда выделяется или поглощается энергия. Однако из-за громадного значения величины  $c^2$  тем энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, отвечают очень малые массы, лежащие вне пределов возможности измерений (например, при образовании из водорода и хлора одного моля хлористого водорода (36,461 г) выделяется энергия, соответствующая массе около  $10^{-9}$  г). Поэтому при химических реакциях можно не принимать во внимание ту массу, которая приносится или уносится с энергией.

**Закон постоянства состава** впервые сформулировал французский ученый-химик Ж. Пруст в 1808 г.: *соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.*

Состав соединений молекулярной структуры (состоящих из молекул) действительно является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения. Были открыты соединения переменного состава, в которых на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. Так, в соединении, которое висмут образует с таллием, на единицу массы таллия может приходиться 1,24...1,82 единиц массы висмута. Также выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом. Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав. Так, в диоксиде титана  $TiO_2$  на единицу массы титана может

приходиться 0,65...0,67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле  $\text{TiO}_{1,9...2,0}$ . Конечно, такого рода формулы не указывают состав молекулы (соединения переменного состава имеют не молекулярную, а атомную структуру), а лишь отражают границы состава вещества.

**Закон кратных отношений** был сформулирован английским ученым Дж. Дальтоном в 1803 г.: *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, соотносятся между собой как небольшие целые числа.*

Открытие закона кратных отношений явилось подтверждением атомной теории строения вещества. Закон непосредственно свидетельствует о том, что элементы входят в состав соединений лишь определенными порциями.

**Закон простых объемных отношений** открыт французским ученым Ж. Л. Гей-Люссаком в 1808 г.: *объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.*

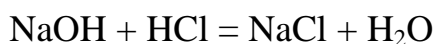
Например, при взаимодействии двух объемов водорода и одного объема кислорода образуются два объема водяного пара. При этом предполагается, что все измерения объемов проведены при одном и том же давлении и при одной и той же температуре.

**Закон Авогадро** объясняет простые отношения между объемами газов, наблюдающиеся при химических реакциях: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.* Закон сформулировал в 1811 г. итальянский физик А. Авогадро.

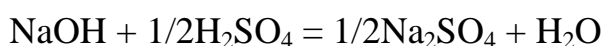
Из закона Авогадро следует, что при определенной температуре и давлении один моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем (например, 22,4 л при нормальных условиях (0 °С и атмосферном давлении)) и содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул (или атомов).

**Закон эквивалентов** может быть сформулирован следующим образом: *массы веществ, вступающих в реакцию, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.*

Например, в реакции нейтрализации



реагируют без остатка один моль кислоты (36,5 г) и один моль щелочи (40 г). Но при взаимодействии гидроксида натрия с серной кислотой



на нейтрализацию одного моля щелочи (40 г) достаточно 1/2 моля серной кислоты (98 : 2 = 49 г), а значит, один моль кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в данном случае эквивалентен двум молям  $\text{NaOH}$ . Принято считать, что один моль  $\text{HCl}$  (как и один моль  $\text{NaOH}$ ) представляет собой один химический эквивалент. В то же время 1/2 моля серной кислоты также представляет один химический

эквивалент. Отсюда следует, что соотношение, при котором вещества реагируют друг с другом без остатка, надо вычислять не по числу молей этих веществ, а по числу их молей эквивалентов.

Понятие химического эквивалента позволяет учесть, что одна молекула вещества может быть в реакции равноценна двум, трем и даже большему числу молекул другого вещества. **Химическим эквивалентом вещества** называется такое количество (число молей) или масса этого вещества, которая в химических реакциях эквивалентна (т. е. присоединяет, замещает, выделяет) 1 моль (или 1 г) ионов водорода  $H^+$  или атомарного водорода  $H$ . Для кислот и оснований величина молярной массы химического эквивалента  $M_{\text{экв}}$  рассчитывается из молярной массы  $M$  с учетом числа ионов водорода, отщепляемых молекулой кислоты, или числа гидроксид-ионов, отщепляемых молекулой основания при диссоциации:

$$M_{\text{экв.кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{n_{H^+}}; \quad (1)$$

$$M_{\text{экв.осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{OH^-}}. \quad (2)$$

Таким образом показывают, какая масса из общей массы моля вещества эквивалентна в реакции одному молю однозарядных ионов. Аналогично при нахождении молярной массы химического эквивалента отдельного иона молярную (или атомную) массу иона делят на его заряд  $z$ , вычисляя, какая масса приходится на единичный заряд:

$$M_{\text{экв.иона}} = \frac{M_{\text{иона}}}{z}.$$

Для солей эквивалент рассчитывается с учетом числа  $n$  и заряда  $z$  либо катионов, либо анионов:

$$M_{\text{экв.соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{n_{\text{кат}} z_{\text{кат}}} = \frac{M_{\text{соли}}}{n_{\text{анион}} z_{\text{анион}}}.$$

Таким образом, масса химического эквивалента вещества может составлять лишь некоторую часть молярной массы этого вещества. По физическому смыслу число ионов водорода или гидроксила в формулах (1) и (2) показывает, какое число молей эквивалента содержится в одном моле вещества, а значит, делителю  $n$  можно приписать размерность *моль эквивалента/моль*. В таком случае размерность величины  $M_{\text{экв}}$  — г/моль эквивалента, т. е.  $M_{\text{экв}}$  показывает, какова масса в граммах одного моля эквивалента вещества по аналогии с молярной массой, которая показывает, какова масса в граммах одного моля вещества.



## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

### 2.1. Модель атома по Резерфорду. Постулаты Бора

**Открытие сложной структуры атома.** Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неделимы и неизменны, т. е. атом данного элемента никак не может превращаться в атом какого-либо другого элемента. Однако в конце XIX в. был установлен ряд фактов, свидетельствовавших о сложном составе атомов и о возможности их взаимопревращений. Это, прежде всего, открытие радиоактивности французским физиком А. Беккерелем (1896) и открытие электрона английским физиком Дж. Дж. Томсоном (1897).

В ходе исследований радиоактивного излучения было установлено, что под действием магнитного поля оно разделяется на три пучка (рис. 1), один из которых не изменяет свое первоначальное направление, а два других отклоняются в противоположные стороны, причем различие в степени этого отклонения свидетельствовало о значительном различии в массах частиц этих потоков. Поток, не отклоняющийся в магнитном поле и, следовательно, не несущий электрического заряда, получил название  $\gamma$ -лучей (электромагнитное излучение, сходное с рентгеновскими лучами). Противоположные направления двух других пучков позволили сделать вывод о том, что один из них представляет поток отрицательно заряженных частиц ( $\beta$ -лучи, оказавшиеся потоком электронов), а другой — положительно заряженных ( $\alpha$ -лучи, представляющие ядра атома гелия, т. е. полностью ионизированные атомы гелия). Это еще раз подтвердило, что в состав атомов входят электроны и положительно заряженные частицы с большой массой.

**Ядерная модель атома.** Одна из первых моделей строения атома была предложена английским физиком Э. Резерфордом по результатам опытов по рассеянию  $\alpha$ -частиц. Производилась бомбардировка тончайшей золотой фольги  $\alpha$ -частицами. Оказалось, что большинство  $\alpha$ -частиц проходит через фольгу, не изменяя своего направления, хотя ее толщина составляла сотни



Рис. 1. Разложение потока радиоактивного излучения

тысяч атомных диаметров. Некоторая доля частиц все же отклонялась на небольшие углы, а изредка  $\alpha$ -частицы резко изменяли направление своего движения и даже (примерно 1 из 20 000) отбрасывались назад, словно натолкнутые на массивное препятствие. Из опытов следовало, что подавляющая часть пространства, занимаемого атомом, не содержит тяжелых частиц и там могут находиться только электроны. Их масса почти в 7500 раз меньше массы  $\alpha$ -частицы, и ее столкновение с электроном практически не может повлиять на направление движения. Редкие случаи резкого отклонения и даже отражения  $\alpha$ -частиц означали наличие в атоме тяжелого ядра, занимающего очень малый объем и несущего положительный заряд.

Согласно планетарной (из-за ее сходства со строением Солнечной системы) модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален.

Ядро имеет диаметр порядка  $10^{-15} \dots 10^{-14}$  м и положительный электрический заряд, плотность массы «ядерного вещества» и плотность ядерного электрического заряда примерно в  $10^{15}$  раз больше плотности всего вещества и плотности заряда вещества в целом соответственно. Положительный ядерный заряд вещества уравнивается отрицательным зарядом электронов. Величина заряда электрона равна  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Обычно этот заряд принимают за условную величину, полагая заряд электрона равным  $-1$ . Масса электрона  $m_e$  очень мала и составляет  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг.

Однако сразу после создания планетарной модели Резерфорда обнаружилось ее существенные недостатки. Во-первых, предложенная модель противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром, и, согласно расчетам, через  $10^{-8}$  с электрон должен упасть на ядро. Но из опыта известно, что время существования большинства атомов составляет миллиарды лет, о чем свидетельствуют значения времен полураспада элементов.

Во-вторых, по модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться за счет непрерывного излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют дискретный (линейчатый) характер.

Спектр служит одной из важнейших характеристик атома и отражает его внутреннее строение. Излучение, испускаемое твердыми телами или жидкостями, всегда дает (при пропускании через стеклянную или кварцевую призму) сплошной спектр, т. е. цветную полосу, содержащую все цвета радуги, поскольку в этом случае излучение состоит из электромагнитных волн всех возможных частот. Излучение, испускаемое раскаленными газами и парами, содержит только определенные длины волн. Поэтому вместо сплошной полосы на экране получается ряд отдельных цветных линий, разделенных темными промежутками. Число и расположение этих линий зависят от природы раскаленного газа или пара, их набор уникален для каждого элемента, на чем

и основан спектральный анализ, позволяющий определить наличие или отсутствие данного элемента даже в самой сложной смеси.

На [рис. 3, б](#) приведен линейчатый спектр водорода, в видимой части которого имеются только четыре линии, и этот линейчатый характер не могла объяснить модель Резерфорда.

Для объяснения особенностей спектров нагретых тел немецким ученым М. Планком была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями — квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света, а именно

$$E = h\nu, \quad (3)$$

где  $E$  — энергия кванта;  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $\nu$  — частота колебаний, равная отношению скорости света  $c$  к длине волны.

Уравнение Планка (3) выражает один из основных законов природы: энергия тела может дискретно меняться только на величины, кратные  $h\nu$ , подобно тому как электрический заряд может меняться лишь на величину, кратную заряду электрона. Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое.

**Теория строения атома водорода по Бору.** На основе модели Резерфорда, квантовой теории излучения Планка (1900) и учения Эйнштейна о световых квантах (1905) датский физик Нильс Бор предложил в 1913 г. теорию строения атома водорода, которая позволила объяснить возникшие противоречия. Бор сформулировал основные положения своей теории в виде постулатов\*:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым устойчивым стационарным орбитам, находясь на которых электрон не излучает и не поглощает электромагнитную энергию.

2. При переходе электрона с более высокой стационарной орбиты на более низкую происходит испускание кванта электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях.

По первому постулату Бор сформулировал условие устойчивости орбиты. Если длина круговой орбиты радиусом  $r$  равна  $2\pi r$ , то условие устойчивости

$$n\lambda = 2\pi r_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $r_n$  — радиус орбиты, на длине которой укладывается  $n$  длин волн (рис. 2).

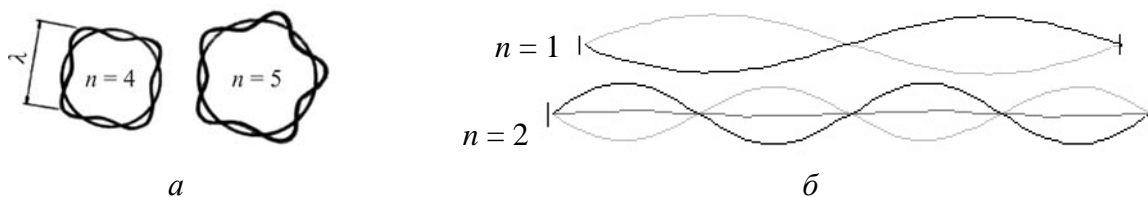


Рис. 2. Целое число длин волн:  $a$  — по круговой орбите;  $b$  — на ее развертке

\* Постулат — утверждение, принимаемое без доказательства.

Целое число  $n$  было названо квантовым числом орбиты и, по существу, является порядковым номером орбиты. Подставив значение  $\lambda$  (длины волны электрона), можно определить значение  $r_n$ . Радиус самой внутренней орбиты атома водорода обычно называется боровским радиусом и обозначается  $a_0$ . При этом  $a_0 = r_1 = 0,053$  нм. Радиусы других орбит определяют с помощью соотношения  $r_n = n^2 a_0$ . Следовательно, расстояния между соседними орбитами постоянно возрастают. Разным разрешенным орбитам (т. е. орбитам, отвечающим условиям постулата Бора) соответствуют разные уровни энергии электронов.

Квантовое состояние с наименьшей энергией  $E_1$  называют основным, остальные квантовые состояния с более высокими уровнями энергии  $E_1, E_2, E_3, \dots$  называют возбужденными. Под влиянием внешних воздействий, например высокой температуры, происходит возбуждение атома — переход валентных электронов с нормального уровня на один из более высоких энергетических уровней. Время жизни атома в возбужденном электронном состоянии составляет около  $10^{-8}$  с. Затем электрон возвращается в нормальное или другое возбужденное (промежуточное) состояние, поскольку любая система стремится вернуться в состояние с меньшей энергией (рис. 3). В соответствии со вторым постулатом, при переходе электрона с верхнего уровня на нижний

выделяется энергия  $\Delta E$  в виде электромагнитного излучения. Частота и длина волны кванта, а значит, и соответствующей спектральной линии определяются выражением

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}}, \quad (4)$$

где  $E_i$  и  $E_j$  — энергии для более высокого и более низкого уровня энергии частицы соответственно;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $\nu$  и  $\lambda$  — частота и длина волны испускаемого или поглощаемого света соответственно.

Длина волны излучения зависит от энергии перехода  $\Delta E$  в соответствии с формулой (4). Чем выше эта энергия, тем больше соответствующая линия в спектре сдвинута в сторону коротких длин волн, т. е. в сторону синеволетовой части спектра. Явление, когда нагретое до высокой температуры вещество светится, хорошо известно на примере разогретого металла. Первоначально, при сравнительно невысоких

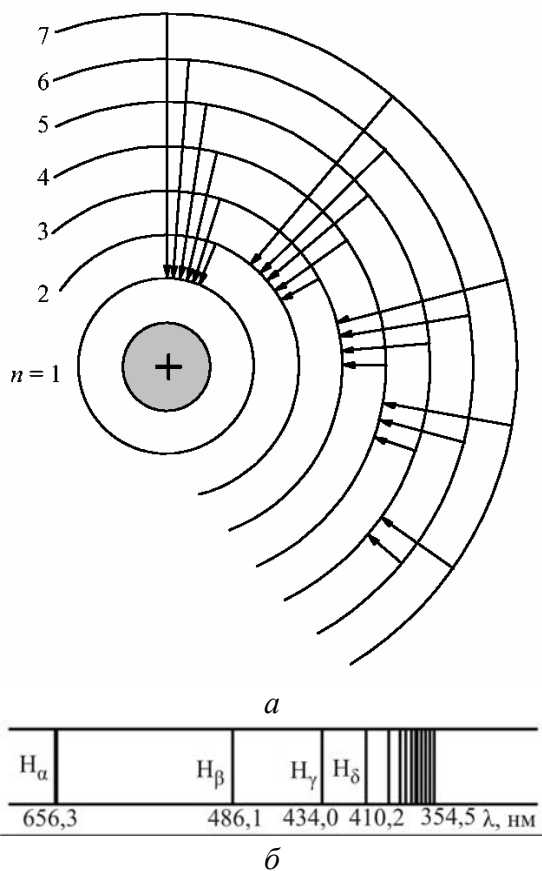


Рис. 3. Образование спектра излучения атома водорода:  $a$  — электронные переходы различных серий;  $b$  — атомный спектр водорода в видимой области

температурах, железо доходит до «красного каления», т. е. излучение происходит в длинноволновой, красно-оранжевой части спектра. При высоких температурах металл доводится до «белого каления». Это значит, что возрастает доля переходов в коротковолновой области и теперь излучение происходит по всему видимому спектру — от красного цвета до фиолетового, что воспринимается глазом как белый свет. Таким образом, теория Бора объяснила происхождение атомных спектров. Результаты расчетов спектра атома водорода по теории Бора хорошо совпали с экспериментальными данными.

Однако теории Бора оказались свойственны существенные недостатки. Она непригодна для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Поэтому возникла необходимость изменить представление об электроны как о микроскопической заряженной частице, подчиняющейся тем же законам, каким подчиняются макроскопические тела. Необходимо было разработать новую теорию, применимую к микрочастицам.

## **2.2. Уравнение де Бройля и принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шредингера. Орбиталь**

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль высказал идею о том, что материя обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Согласно уравнению де Бройля (одному из основных уравнений квантовой механики)

$$\lambda = h / (mv),$$

т. е. частице с массой  $m$ , движущейся со скоростью  $v$ , соответствует волна длиной  $\lambda$ .

Длину волны такой частицы называют **длиной волны де Бройля**. Для любой частицы с массой  $m$  и известной скоростью  $v$  длину волны де Бройля можно рассчитать. Идея де Бройля была экспериментально подтверждена в 1927 г., когда у электронов были обнаружены как волновые, так и корпускулярные свойства.

В 1927 г. немецким ученым В. Гейзенбергом был предложен принцип неопределенности, согласно которому для микрочастиц невозможно одновременно точно определить и координату частицы  $x$ , и составляющую  $p_x$  импульса вдоль оси  $x$ . Математически принцип неопределенности записывают следующими уравнениями:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h;$$

$$\Delta y \Delta p_y \geq h;$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq h.$$

Отсюда следует, что при точном определении координаты микрочастицы по какой-либо из осей системы координат исчезает информация о скорости

частицы вдоль этой оси и соответствующей составляющей (проекции вектора на данную ось) импульса, поскольку при  $\Delta x \rightarrow 0$  величина  $\Delta p_x \rightarrow \infty$ . Наоборот, если удастся снизить погрешность  $\Delta p_x$ , то будет велика погрешность  $\Delta x$ . При этом источник погрешностей заключен не в приборах, а в самой природе вещей.

Поскольку постоянная Планка очень мала, то ограничения, накладываемые принципом неопределенности, существенны только в масштабах атомных размеров. Согласно принципу неопределенности, невозможно утверждать, что электрон, имеющий определенную скорость, находится в данной точке пространства, можно только говорить о вероятности его нахождения в данной точке в данный момент времени. Электрон как будто находится одновременно в различных точках пространства (с точки зрения квантовой механики это не условное допущение, а действительное положение вещей). Электрон не только движется по круговой траектории определенного радиуса, но и отклоняется на большее или меньшее расстояние от ядра. Поэтому в определенной плоскости многочисленные «следы» его пребывания в разных точках изображают не тонкую окружность, а достаточно широкое кольцо. Но движение электрона не ограничивается одной плоскостью: он способен вращаться во всех плоскостях, проходящих через центр ядра атома. Отсюда следует представление об электроны как о распределенном вокруг ядра облаке отрицательного электрического заряда, причем не в виде шара, а в виде сферы.

Для описания движения электрона вокруг ядра используют волновую функцию, которую обозначают буквой  $\psi$  («пси»). Квадрат ее модуля  $|\psi|^2$ , вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, пропорционален вероятности того, что электрон находится в данной точке в указанное время. Наглядное представление о распределении электронной плотности атома дает функция радиального распределения для основного энергетического состояния электрона в атоме водорода ([рис. 4](#)). Чем больше величина  $|\psi|^2$ , тем больше вероятность нахождения электрона в данной области атомного пространства; она достигает максимального значения на некотором расстоянии от ядра. При этом наиболее вероятное значение  $r$  для электрона атома водорода равно радиусу орбиты  $a_0$ , соответствующей основному состоянию электрона в модели Бора.

В квантовой механике для обозначения области пространства, в которой распределены масса и заряд электрона, вместо термина «орбита» используют термин «орбиталь». Соответственно, орбиталь характеризует и энергию и форму пространственного распределения электронного облака ([рис. 5](#)).

Чтобы получить возможность расчета пространственного положения орбитали, ее размера и формы в зависимости от энергии электрона, австрийский ученый Э. Шредингер в 1926 г. предложил уравнение, которое описывает движение электрона в трехмерном пространстве.

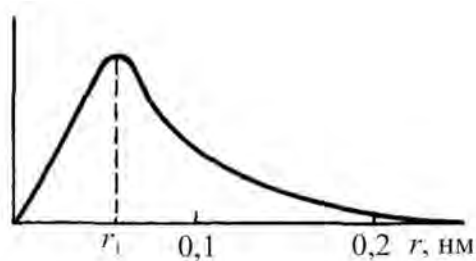


Рис. 4. Радиальное распределение вероятности пребывания электрона в атоме водорода

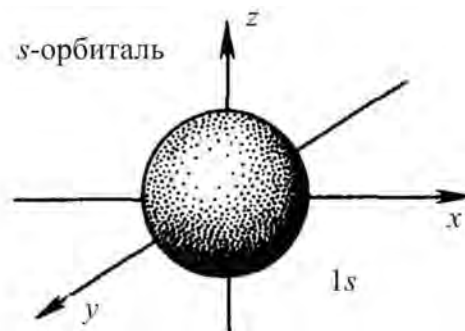


Рис. 5. Вид электронного облака в атоме водорода

В простейшем случае уравнение Шредингера может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $m_e$  — масса электрона;  $U$  — потенциальная энергия;  $E$  — полная энергия;  $x, y, z$  — координаты;  $\psi$  — волновая функция.

Решение уравнения Шредингера представляет собой сложную математическую задачу и возможно лишь при определенных значениях полной энергии  $E$ . В математическом смысле оно является дифференциальным уравнением, содержащим частные вторые производные функции  $\psi = f(x, y, z)$  по переменным  $x, y, z$ , и в общем виде его можно представить как

$$\psi = f(x, y, z, \psi''_x, \psi''_y, \psi''_z, E).$$

Решая уравнение Шредингера, находят волновую функцию  $\psi = f(x, y, z)$  и получают возможность оценить размер, форму и положение в пространстве орбитали с определенной полной энергией  $E$ .

### 2.3. Строение многоэлектронных атомов. Квантовые числа. Уровни и подуровни. Принцип Паули

Следствием решения уравнения Шредингера для атома водорода являются четыре квантовых числа, характеризующих поведение и расположение электрона в атоме. Эти же квантовые числа однозначно характеризуют состояние электронов в атоме любого другого элемента.

*Главное квантовое число  $n$*  определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона главным образом зависит от расстояния электрона от ядра: чем дальше от ядра находится электрон, тем больше его энергия. Поэтому можно сказать, что главное квантовое число  $n$  является номером энергетического уровня (квантового слоя), на котором располагается электрон. Главное квантовое число имеет значения ряда целых чисел от 1 до  $\infty$ . При значении главного квантового числа, равного

единице ( $n = 1$ ), электрон находится на первом энергетическом уровне, расположенном на минимально возможном расстоянии от ядра. Полная энергия такого электрона наименьшая. Более удаленные электроны характеризуются более высокой энергией. Поэтому при переходе электрона с более удаленного энергетического уровня на более близкий выделяются порции (кванты) энергии.

Максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне можно рассчитать по формуле

$$x = 2n^2.$$

Отсюда следует хорошо известная последовательность числа электронов на энергетических уровнях:

●	1	2	3	4	5
	)	)	)	)	)
	2	8	18	32	50

Орбитальное квантовое число  $l$  характеризует форму электронного облака. В пределах энергетического уровня энергия электронов может быть неодинаковой, поэтому уровни расщепляются на энергетические подуровни, каждому из которых соответствует своя форма электронных облаков. По повышению энергии подуровней в уровне различают  $s$ -орбитали, имеющие шаровую симметрию,  $p$ -орбитали, имеющие форму вытянутой объемной восьмерки или «гантели» (рис. 6),  $d$ -орбитали, имеющие форму четырехлепестковой розетки, состоящей из двух перпендикулярных гантелей\* (рис. 7). Каждому подуровню приписывается свое орбитальное квантовое число  $l$ , которое может принимать значения от 0 до  $(n - 1)$ , всего  $n$  значений. Значения  $l$  соответствуют буквенным обозначениям энергетических подуровней:

0	1	2	3	4
$s$	$p$	$d$	$f$	$g$

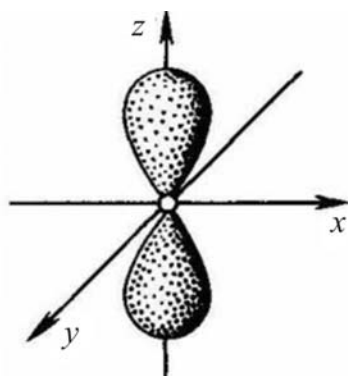


Рис. 6. Форма  $p$ -орбитали

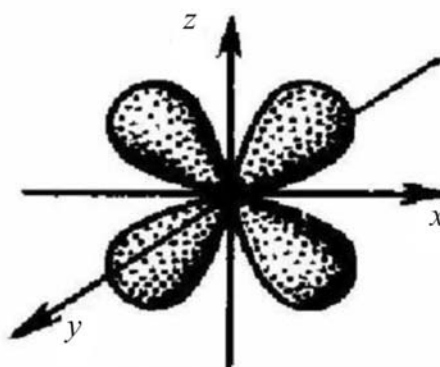


Рис. 7. Форма  $d$ -орбитали

---

\* При подробном рассмотрении следует указать, что одна из  $d$ -орбиталей представляет одиночную гантель с тором в экваториальной плоскости.



При значении главного квантового числа, равном единице ( $n = 1$ ), орбитальное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ( $l = 0$ ). Таким образом, на первом энергетическом уровне может находиться только одна  $s$ -орбиталь, ее условная запись  $1s$ .

При значении  $n = 2$  квантовое число имеет два значения:  $l = 0$  и  $l = 1$ , и к  $s$ -подуровню добавляется  $p$ -подуровень, для которого орбитальное число равно единице.

На третьем энергетическом уровне ( $n = 3$ ) орбитальное квантовое число имеет три значения:  $l = 0$ ,  $l = 1$ ,  $l = 2$ . Появляется  $d$ -подуровень, для которого квантовое орбитальное число равно двум. В итоге на третьем энергетическом уровне могут находиться  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электроны.

При значении главного квантового числа, равном четырем ( $n = 4$ ), орбитальное квантовое число имеет четыре значения:  $l = 0$ ,  $l = 1$ ,  $l = 2$  и  $l = 3$ . Добавляется  $f$ -подуровень, для которого квантовое орбитальное число равно трем ( $l = 3$ ) и которому соответствует еще более сложная форма  $f$ -орбиталей.

*Магнитное квантовое число  $m_l$ .* Из решения уравнения Шредингера следует, что электронные облака определенным образом ориентированы в пространстве, что характеризуется магнитным квантовым числом. Магнитное квантовое число принимает любое целое числовое значение от  $-l$  до  $+l$ , включая 0. Таким образом, число возможных значений магнитного квантового числа равно  $(2l + 1)$ . При значении орбитального квантового числа, равном нулю ( $l = 0$ ), магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю, т. е. для расположения в пространстве сферической  $s$ -орбитали возможен только один вариант.

Забегая вперед, укажем, что на каждой орбитали могут находиться не более двух электронов. Поэтому максимальная заполняемость  $s$ -подуровня — два электрона; на каждом уровне запись заполненного подуровня будет выглядеть как  $ns^2$ . Отсюда же следует, что первый энергетический уровень вмещает только два электрона.

При значении орбитального квантового числа, равном единице ( $l = 1$ ), магнитное квантовое число имеет три значения:  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$  и  $m_l = +1$ . Три значения магнитного числа характеризуют три состояния  $p$ -электронов, что соответствует ориентации трех  $p$ -облаков в пространстве вдоль трех взаимно перпендикулярных осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

На трех  $p$ -орбиталях может разместиться шесть электронов, запись заполненного подуровня для любого уровня  $np^6$ . Тогда максимальное число электронов на втором уровне равно восьми, потому как электронная формула заполненного уровня  $2s^2 2p^6$ .

При значении орбитального квантового числа, равном двум ( $l = 2$ ), магнитное квантовое число имеет пять значений:  $m_l = -2$ ,  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_l = +1$  и  $m_l = +2$ . Пять значений магнитного квантового числа соответствуют пяти пространственным положениям  $d$ -орбиталей. На пяти  $d$ -орбиталях размещается десять электронов, запись заполненного подуровня для любого уровня  $nd^{10}$ . Таким образом, максимальное число электронов на третьем уровне

составляет 18 в соответствии с электронной формулой заполненного уровня  $3s^23p^63d^{10}$ .

Орбитальному квантовому числу, равному трем ( $l = 3$ ), соответствует семь значений магнитного числа и семь пространственных положений  $f$ -орбиталей:  $m_l = -3$ ,  $m_l = -2$ ,  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_l = +1$ ,  $m_l = +2$  и  $m_l = +3$ . В подуровне может размещаться четырнадцать электронов:  $nd^{14}$ . Отсюда следует, что максимальное число электронов на четвертом уровне составляет 32 в соответствии с электронной формулой заполненного уровня  $3s^23p^63d^{10}3f^{14}$ .

*Спиновое квантовое число  $m_s$ .* Электрон, двигаясь в поле ядра атома, кроме орбитального момента импульса, обладает также собственным моментом импульса, характеризующим его веретенообразное вращение вокруг собственной оси. Это свойство электрона получило название «спин» (англ. spin — веретено). Величину и ориентацию спина характеризует спиновое квантовое число  $m_s$ , которое может принимать значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением. Поскольку спин — величина векторная, его электрон с соответствующим знаком  $m_s$  условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз:  $\uparrow$  или  $\downarrow$ . Электроны, имеющие одинаковое направление спина, называются параллельными, при противоположных направлениях — антипараллельными. В пределах одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами.

Поведение электронов в атомах подчиняется принципу запрета, сформулированному в 1925 г. швейцарским ученым В. Паули. Согласно *принципу Паули*, в атоме не может быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.

## 2.4. Порядок заполнения электронами уровней и подуровней

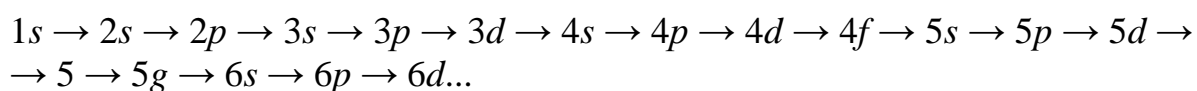
**Атомные орбитали.** На основе представлений о квантовых числах можно уточнить определение электронной орбитали в атоме. Совокупность точек местонахождения электрона в атоме, характеризуемая определенными значениями трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , называют **атомной орбиталью** (АО). Условно АО обозначают в виде клетки (энергетической ячейки). В соответствии с изложенными выше данными, число АО равно единице на  $s$ -подуровнях, трем — на  $p$ -подуровнях, пяти — на  $d$ -подуровнях и семи — на  $f$ -подуровнях. При графическом изображении каждый следующий энергетический уровень располагают над предыдущим; внутри уровня каждый следующий подуровень также располагают несколько выше предыдущего, чтобы показать увеличение энергии подуровня в последовательности  $ns \rightarrow np \rightarrow nd \rightarrow nf$ .

Электронную конфигурацию атома можно изображать не графически, а электронной формулой, в которой каждому энергетическому уровню соответствует определенное главное квантовое число  $n$ , обозначаемое арабской цифрой; за каждой цифрой следует буква, соответствующая энергетическому

подуровню (т. е. орбитальному квантовому числу  $l$ ). Верхний индекс у буквы показывает число электронов на подуровне. Например, электронную конфигурацию атома натрия отражает формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Энергетические уровни и подуровни, которые содержат максимально допустимое число электронов, называют завершенными. Завершенный  $s$ -подуровень ( $l = 0$ ) содержит два электрона, завершенный  $p$ -подуровень ( $l = 1$ ) содержит шесть электронов, в завершенном  $d$ -подуровне ( $l = 2$ ) находится десять электронов, в завершенном  $f$ -подуровне ( $l = 3$ ) — 14 электронов и т. д.

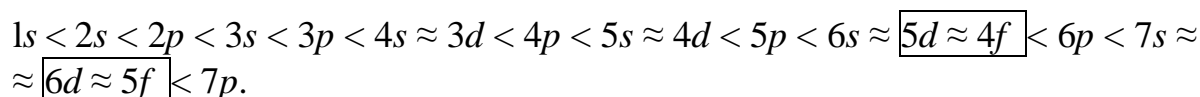
**Размещение электронов в атомах.** Если атом находится в основном (невозбужденном) состоянии, то его электроны занимают самые низкие по энергиям орбитали. Если в атоме водорода постепенно увеличивать энергию его единственного электрона, он будет переходить на все более высокие уровни. При этом электрон в пределах каждого энергетического уровня будет последовательно проходить все имеющиеся в нем подуровни и только потом переходить на следующий уровень:



Однако энергия орбиталей в многоэлектронных атомах зависит не только от притяжения электронов к ядру, но и от отталкивания его от остальных электронов. В многоэлектронном атоме внутренние электронные уровни экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних энергетических уровнях, от действия заряда ядра. Поэтому энергия притяжения к ядру электронов внешних уровней оказывается меньше ожидаемых значений, а для некоторых электронов иногда даже меньше, чем энергия электронов в нижележащих слоях.

Взаимное влияние электронов друг на друга вызывает изменение последовательности возрастания энергии орбиталей по сравнению с последовательностью возрастания энергии орбиталей в атоме водорода. Утверждение о том, что любая система стремится к минимуму потенциальной энергии, является универсальным и может быть использовано для объяснения последовательности заполнения орбиталей каждым следующим электроном при увеличении заряда ядра.

Согласно формулировке В. М. Клечковского, *в атоме каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной*. Поскольку энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального квантового числа, для выбора подуровня, который будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Для практического применения **правило Клечковского** формулируют следующим образом: *заполнение энергетических уровней происходит в порядке возрастания суммы чисел  $(n + l)$ , а при равных значениях  $(n + l)$  — в порядке возрастания  $n$* :



Из правила Клечковского следует важное обстоятельство, которое в значительной степени определяет структуру Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В представленной последовательности легко заметить, что после заполнения подуровней  $ns^2np^6$  далее электроны заполняют не  $d$ -подуровень того же уровня, а  $(n + 1)s$ -подуровень. Таким образом, энергетический уровень, который является в данный момент последним (внешним), может содержать не более восьми электронов. Чтобы дальнейшее заполнение уровня продолжилось, чтобы на нем появился девятый по счету электрон, который начнет более высокий по уровню энергии  $d$ -подуровень, необходимо, чтобы рассматриваемый уровень перестал быть внешним, а стал предпоследним, вторым снаружи. Это достигается поступлением двух электронов на  $s$ -подуровень последующего слоя.

Аналогично для заполнения  $nf$ -подуровня необходимо, чтобы уровень, принимающий уже 19-й электрон (нижележащие подуровни заполнены так, что  $ns^2np^6nd^{10}$ ), стал даже не предпоследним, а третьим снаружи. Это также достигается поступлением двух электронов на  $(n + 2)s$ -подуровень слоя. После заполнения  $6s$ -подуровня начинается заполнение  $4f$ -орбиталей, а после заполнения  $7s$ -подуровня становится возможным заполнение  $f$ -орбиталей четвертого энергетического уровня.

**Правило Хунда.** При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается *правило Хунда*: в данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Рассмотрим распределение электронов по энергетическим ячейкам в атоме углерода, электронная конфигурация которого  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Согласно принципу Паули, его можно изобразить двояко:



Суммарное спиновое число  $p$ -электронов в первом варианте  $+1/2 + (-1/2) = 0$ , во втором варианте  $+1/2 + 1/2 = 1$ . В соответствии с правилом Хунда реализуется второй вариант. Правило Хунда можно изложить в более простой формулировке: *при заполнении энергетического подуровня электроны занимают максимальное количество свободных орбиталей.*

## 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### 3.1. Периодический закон и Периодическая система химических элементов

**Периодический закон Д. И. Менделеева.** *Периодический закон Д. И. Менделеева* является одним из важнейших законов природы. Великий русский химик в марте 1869 г. сформулировал закон с использованием принятой в то время терминологии следующим образом: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.*

Попытки систематизации химических элементов предпринимались и до Менделеева, однако они не шли дальше объединения отдельных элементов в группы на основании сходства их химических свойств, а каждый элемент рассматривался как нечто обособленное, не связанное с другими элементами. Менделеев полагал, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должна быть положена их относительная атомная масса. Расположив все элементы в порядке возрастания атомных масс, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются. Эта замечательная закономерность получила свое выражение в периодическом законе.

Рассмотрим первые 20 элементов таблицы Менделеева. Пропустив водород и гелий, разберем, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов. Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обычной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными неметаллическими свойствами, проявляющий, однако, некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный неметалл. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными свойствами неметалла; кислород — типичный неметалл; наконец, седьмой элемент фтор — самый активный из неметаллов, принадлежащий к группе галогенов.

Таким образом, металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место неметаллическим свойствам, которые наиболее сильно проявляются у фтора. В то же время валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с лития, увеличивается на единицу для каждого следующего элемента (единственное исключение из этой закономерности — фтор). Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более ярко выраженными неметаллическими свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон, который представляет собой инертный (благородный) газ, не соединяющийся с другими элементами.

За неоном следует натрий — одновалентный металл, похожий на литий, и с натрием мы как бы вновь возвращаемся к уже рассмотренному ряду: за натрием следует магний — аналог бериллия; потом алюминий, хотя и металл в отличие от неметалла бора, но также трехвалентный и обнаруживающий некоторые свойства, характерные для неметаллов. После него идут кремний — четырехвалентный неметалл, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными неметаллическими свойствами; хлор — очень энергичный неметалл, принадлежащий к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять благородный газ — аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер. Через определенное число элементов происходит возврат к исходным свойствам, после чего вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, хотя и с некоторыми качественными и количественными отличиями.

**Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.** Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал **периодами**. Расположив два первых периода один под другим:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar,

обнаружим, что в вертикальные столбцы попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например литий и натрий, бериллий и магний и т. д. Разделив все элементы на периоды и располагая сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов по группам и рядам.



В современном виде эта таблица дополнена открытыми уже после Менделеева элементами и состоит из десяти горизонтальных рядов и восьми вертикальных групп ([рис. 8](#)). В первом ряду стоят только два элемента — водород и гелий. Эти два элемента составляют первый период. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных выше элементов и образуют два периода по восемь элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются благородным газом. Все три периода называются малыми периодами.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия, но к середине ряда обнаруживается, что аналогия с изменением свойств в двух предыдущих рядах нарушается. Вместо галогена на седьмом месте находится металл марганец, хотя и образующий высший оксид  $Mn_2O_7$ , аналогичный соответствующему оксиду хлора  $Cl_2O_7$ , но образующий как основные, так и кислотные оксиды. После марганца в том же ряду стоят еще три металла — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом. И только начиная с неметалла селена, аналога серы, очевидно наблюдается возвращение прежнего характера зависимости: далее следуют бром, аналог хлора, и криптон, аналог аргона, которым заканчивается пятый ряд. Одновременно заканчивается и четвертый период, который, как видим, содержит не восемь, а семнадцать элементов. Аналогично пятый период (и одновременно шестой ряд) снова начинается со щелочного металла рубидия, продолжается металлами меньшей активности, переходя в седьмой ряд (обратите внимание на слово «переходя»), и заканчивается триадой теллур — йод — ксенон, аналогичной последовательностям сера — хлор — аргон и селен — бром — криптон, завершающим третий и четвертый периоды соответственно.

Таким образом, у элементов, следующих после трех коротких периодов, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через семнадцать элементов, а не через восемь. В связи с этим первые три периода носят название малых периодов, а последующие, начиная с четвертого, называются большими периодами.

При построении Периодической системы Менделеев расположил элементы по возрастающим атомным массам, но в трех случаях счел необходимым поменять элементы местами, чтобы они оказались в тех группах, где находятся элементы, сходные с ними по природе и по значению высшей валентности. Поэтому в таблице аргон (атомная масса 39,948) стоит перед калием (39,098), кобальт (58,93) перед никелем (58,70) и теллур (127,6) перед йодом (126,9).

Создание Периодической системы является примером гениального научного предвидения. Во времена Менделеева не было никакой информации о строении атома, но расположение элементов в таблице полностью, во всех подробностях отражает электронное строение атомов. Поэтому дальнейшее описание Периодической системы имеет смысл производить, соотнося свойства элементов со строением их электронных оболочек.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ																													
Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																											
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII													
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б		а													
1	1	<b>H</b> 1 ВОДОРОД 1,008															<b>He</b> 2 ГЕЛИЙ 4,003												
2	2	<b>Li</b> 3 ЛИТИЙ 6,941	<b>Be</b> 4 БЕРИЛЛИЙ 9,0122	<b>B</b> 5 БОР 10,811	<b>C</b> 6 УГЛЕРОД 12,011	<b>N</b> 7 АЗОТ 14,007	<b>O</b> 8 КИСЛОРОД 15,999	<b>F</b> 9 ФТОР 18,998									<b>Ne</b> 10 НЕОН 20,179												
3	3	<b>Na</b> 11 НАТРИЙ 22,99	<b>Mg</b> 12 МАГНИЙ 24,312	<b>Al</b> 13 АЛЮМИНИЙ 26,982	<b>Si</b> 14 КРЕМНИЙ 28,086	<b>P</b> 15 ФОСФОР 30,974	<b>S</b> 16 СЕРА 32,064	<b>Cl</b> 17 ХЛОР 35,453									<b>Ar</b> 18 АРГОН 39,948												
4	4	<b>K</b> 19 КАЛИЙ 39,102	<b>Ca</b> 20 КАЛЬЦИЙ 40,08	<b>Sc</b> 21 СКАНДИЙ 44,956	<b>Ti</b> 22 ТИТАН 47,88	<b>V</b> 23 ВАНАДИЙ 50,941	<b>Cr</b> 24 ХРОМ 51,996	<b>Mn</b> 25 МАРГАНЕЦ 54,938	<b>Fe</b> 26 ЖЕЛЕЗО 55,848	<b>Co</b> 27 КОБАЛЬТ 58,933	<b>Ni</b> 28 НИКЕЛЬ 58,7																		
	5	<b>Cu</b> 29 МЕДЬ 63,546	<b>Zn</b> 30 ЦИНК 65,37	<b>Ga</b> 31 ГАЛЛИЙ 68,72	<b>Ge</b> 32 ГЕРМАНИЙ 72,6	<b>As</b> 33 МЫШЬЯК 74,922	<b>Se</b> 34 СЕЛЕН 78,96	<b>Br</b> 35 БРОМ 79,904										<b>Kr</b> 36 КРИПТОН 83,8											
5	6	<b>Rb</b> 37 РУБИДИЙ 85,468	<b>Sr</b> 38 СТРОНЦИЙ 87,62	<b>Y</b> 39 ИТРИЙ 88,906	<b>Zr</b> 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	<b>Nb</b> 41 НИОБИЙ 92,906	<b>Mo</b> 42 МОЛИБДЕН 95,94	<b>Tc</b> 43 ТЕХНЕЦИЙ [99]	<b>Ru</b> 44 РУТЕНИЙ 101,07	<b>Rh</b> 45 РОДИЙ 102,906	<b>Pd</b> 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4																		
	7	<b>Ag</b> 47 СЕРЕБРО 107,868	<b>Cd</b> 48 КАДМИЙ 112,41	<b>In</b> 49 ИНДИЙ 114,82	<b>Sn</b> 50 ОЛОВО 118,69	<b>Sb</b> 51 СУРЬМА 121,75	<b>Te</b> 52 ТЕЛЛУР 127,8	<b>I</b> 53 ИОД 126,905										<b>Xe</b> 54 КСЕНОН 131,3											
6	8	<b>Cs</b> 55 ЦЕЗИЙ 132,905	<b>Ba</b> 56 БАРИЙ 137,34	<b>57-71</b> ЛАНТАНОИДЫ	<b>Hf</b> 72 ГАФИЙ 178,49	<b>Ta</b> 73 ТАНТАЛ 180,948	<b>W</b> 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	<b>Re</b> 75 РЕНИЙ 186,207	<b>Os</b> 76 ОСМИЙ 190,2	<b>Ir</b> 77 ИРИДИЙ 192,22	<b>Pt</b> 78 ПЛАТИНА 195,08																		
	9	<b>Au</b> 79 ЗОЛОТО 196,967	<b>Hg</b> 80 РУТУТЬ 200,59	<b>Tl</b> 81 ТАЛЛИЙ 204,37	<b>Pb</b> 82 СВИНЕЦ 207,19	<b>Bi</b> 83 ВИСМУТ 208,98	<b>Po</b> 84 ПОЛОНИЙ [210]	<b>At</b> 85 АСТАТ [210]										<b>Rn</b> 86 РАДОН [222]											
7	10	<b>Fr</b> 87 ФРАНЦИЙ [223]	<b>Ra</b> 88 РАДИЙ [226]	<b>89-103</b> АКТИНОИДЫ	<b>Rf</b> 104 РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	<b>Db</b> 105 ДУБИНИЙ [262]	<b>Sg</b> 106 СИБОРГИЙ [263]	<b>Bh</b> 107 БОРИЙ [262]	<b>Hn</b> 108 ХАНИЙ [265]	<b>Mt</b> 109 МЕЙТНЕРИЙ [268]	<b>110</b>																		
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		$R_2O$	$RO$	$R_2O_3$	$RO_2$	$R_2O_5$	$RO_3$	$R_2O_7$	$RO_4$																				
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					$RH_4$	$RH_3$	$H_2R$	$HR$																					
<b>ЛАНТАНОИДЫ</b>																													
57	<b>La</b> ЛАНТАН 138,906	58	<b>Ce</b> ЦЕРИЙ 140,12	59	<b>Pr</b> ПРАЗЕОДИЙ 140,908	60	<b>Nd</b> НЕОДИЙ 144,24	61	<b>Pm</b> ПРОМЕТИЙ [145]	62	<b>Sm</b> САМАРИЙ 150,4	63	<b>Eu</b> ЕВРОПИЙ 151,96	64	<b>Gd</b> ГАДОЛИНИЙ 157,25	65	<b>Tb</b> ТЕРБИЙ 158,925	66	<b>Dy</b> ДИСПРОЗИЙ 162,5	67	<b>Ho</b> ГОЛЬМИЙ 164,93	68	<b>Er</b> ЭРБИЙ 167,26	69	<b>Tm</b> ТУЛИЙ 168,934	70	<b>Yb</b> ИТТЕРБИЙ 173,04	71	<b>Lu</b> ЛЮТЕЦИЙ 174,97
<b>АКТИНОИДЫ</b>																													
89	<b>Ac</b> АКТИНИЙ [227]	90	<b>Th</b> ТОРИЙ 232,038	91	<b>Pa</b> ПРОТАКТИНИЙ [231]	92	<b>U</b> УРАН 238,029	93	<b>Np</b> НЕПУТЧИЙ [237]	94	<b>Pu</b> ПУТОНИЙ [244]	95	<b>Am</b> АМЕРЦИЙ [243]	96	<b>Cm</b> КУРЧИЙ [247]	97	<b>Bk</b> БЕРКЛИЙ [247]	98	<b>Cf</b> КАЛИФОРНИЙ [251]	99	<b>Es</b> ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	100	<b>Fm</b> ФЕРМИЙ [257]	101	<b>Md</b> МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102	<b>No</b> НОБЕЛИЙ [259]	103	<b>Lr</b> ЛОУРЕНСИЙ [260]

Рис. 8. Относительные электроотрицательности химических элементов



Исследованиями более позднего времени (в начале XX в.) было доказано, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента. Таким образом, заряд ядра атома или порядковый номер элемента определяют электронное строение атомов и, соответственно, свойства элементов. Поэтому в настоящее время периодический закон имеет следующую формулировку: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента.*

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа  $n$ . При этом номер периода совпадает со значением  $n$  внешнего энергетического уровня.

Первый период системы состоит из двух элементов — водорода и гелия. У водорода единственный электрон занимает самую низкую энергетическую орбиталь  $1s^1$ , у гелия на этой орбитали находятся два электрона с антипараллельными спинами ( $1s^2$ ). Таким образом, у атома гелия полностью сформирован первый энергетический уровень.

У элементов второго периода начинается заполнение второго энергетического уровня. Второй период начинается с лития, в атоме которого имеется три электрона. Два из них находятся в первом слое, как и у атома гелия, третий электрон располагается во втором слое. У элементов второго периода также сначала заполняется  $s$ -подуровень, а затем  $p$ -подуровень. Элементы, в атомах которых происходит заполнение  $s$ -подуровня, называются  $s$ -элементами, аналогично  $p$ -подуровень заполняется у  $p$ -элементов. У последнего элемента этого периода — неона — все  $s$ - и  $p$ -орбитали уровня  $n = 2$  заполнены. Электронное строение атомов благородных газов служит остовом для построения электронных оболочек атомов последующих элементов.

Третий период начинается с натрия, в атоме которого начинает заполняться третий энергетический уровень; строение внешнего слоя  $3s^1$ . У следующих за натрием элементов, вплоть до аргона, происходит заполнение  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Однако у следующих за аргоном элементов — калия и кальция — заполнение третьего электронного слоя временно прекращается и начинает формироваться  $s$ -подуровень четвертого слоя. Это полностью соответствует правилу Клечковского, из которого следует, что на последнем уровне не может быть более восьми электронов.

У следующих после кальция десяти элементов — от скандия до цинка — происходит заполнение  $3d$ -подуровня, поскольку он энергетически более выгоден по сравнению с  $4p$ -подуровнем. Элементы этой вставной декады являются  $d$ -элементами. У них происходит заполнение второго снаружи энергетического уровня. В каждом большом периоде  $d$ -элементы располагаются вслед за  $s$ -элементами, которые начинают период. Пятый период также начинается  $s$ -элементами — рубидием и стронцием, за ними располагаются десять элементов, в атомах которых формируется  $4d$ -подуровень. Затем происходит возвращение к закономерному изменению свойств элементов в периоде, и у атомов последних шести элементов пятого периода, начиная с индия

и заканчивая ксеноном, формируется  $5p$ -подуровень. При этом  $4f$ -,  $5d$ - и  $5f$ -подуровни остаются полностью вакантными, хотя пятый период считается полностью завершенным.

У первых двух элементов шестого периода электроны заполняют  $s$ -подуровень шестого энергетического уровня. Далее, как и в предыдущих больших периодах, четвертом и пятом, начинает заполняться  $d$ -подуровень соседнего с внешним, в данном случае пятого, уровня. Но в отличие от предыдущих периодов в шестом периоде заполнение  $5d$ -подуровня прерывается уже после появления на нем одного электрона в атоме лантана, и энергетически более выгодным становится заполнение  $f$ -подуровня четвертого уровня. Поэтому далее следуют четырнадцать элементов — лантанидов, от церия до лютеция, у которых заполняется третий снаружи электронный уровень. Только после этой последовательности  $f$ -элементов снова становится возможно заполнение  $5d$ -подуровня от гафния до ртути. Если подробно рассматривать строение электронных оболочек, можно заметить, что  $d$ -электрон, появившийся в атоме лантана, при переходе к следующему элементу церию «перескакивает» на  $4f$ -подуровня, и, пока идет заполнение  $4f$ -подуровня,  $5d$ -подуровень остается пустым. Таким образом, из-за очень малого различия энергий подуровней  $5d$  и  $4f$  процессы их заполнения идут практически одновременно, и это обстоятельство показано нами выше в [последовательности заполнения орбиталей](#), определяемой правилом Клечковского: последовательность подуровней  $5d \approx 4f$  отмечена рамкой. После лантанидов и переходных элементов следуют завершающие шесть элементов периода, в атомах которых заполняется  $6p$ -подуровень внешнего энергетического уровня.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней и у атомов элементов седьмого периода. После двух  $7s$ -элементов начинает заполняться  $d$ -подуровень, но уже после появления на нем одного электрона в атоме актиния процесс заполнения переходит на  $5f$ -подуровень, формирование которого идет у следующих четырнадцати элементов этого периода — от тория до лоуренсия, носящих общее название актинидов. Затем возобновляется заполнение  $5d$ -подуровня. Как и в предыдущем уровне, можно считать, что подуровни  $(n-1)d \approx (n-2)f$  заполняются одновременно, в данном случае подуровни  $6d \approx 5f$ , что также отмечено рамкой в [последовательности заполнения орбиталей](#).

Группы делятся на подгруппы — главную и побочную. В главные подгруппы входят элементы как больших, так и малых периодов, а в побочные — только элементы больших периодов. Это значит, что в побочные группы попадают как раз переходные металлы, являющиеся  $d$ -элементами; у них происходит заполнение не внешнего, а предыдущего энергетического уровня (если учитывать вставки лантанидов и актинидов внизу таблицы, то они также попадают в побочные группы, только у них происходит заполнение не внешнего и не предыдущего, а третьего снаружи энергетического уровня). В главных подгруппах находятся  $s$ - и  $p$ -элементы, у которых происходит заполнение энергетического уровня, соответствующего номеру периода.

С максимальным числом электронов, которые находятся на *s*-, *p*- и *d*-подуровнях, связано число элементов в каждом периоде (кроме первого), а именно восемь элементов главных подгрупп, а в больших периодах — еще и по десять элементов побочных подгрупп. Как уже было сказано, электронная структура атомов однозначно определяется зарядом ядра. По мере роста заряда происходит закономерная периодическая повторяемость электронных структур атомов, а следовательно, и повторяемость свойств элементов.

### 3.2. Изменение свойств элементов по периодам и группам Периодической системы

Химические свойства элементов проявляются при взаимодействии их атомов, которое сопровождается для данного элемента либо отдачей, либо принятием электронов. В соответствии со способностью либо отдавать, либо принимать электроны все известные химические элементы, расположенные в таблице Менделеева, подразделяются условно на две большие группы: металлы и неметаллы. В процессах обмена электронами они ведут себя по-разному: **металлы** могут только отдавать свои валентные электроны и никогда не принимают «чужие», а **неметаллы** могут как принимать электроны других атомов на вакантные места внешнего уровня электронной оболочки, так и отдавать электроны внешнего уровня. Соответственно, по отношению к металлу характеристика «активный» означает способность легко расставаться со своими электронами, интенсивно стремясь к химическому взаимодействию. Наоборот, для неметалла быть активным означает значительное стремление принять на свободные места на последнем уровне электроны других атомов.

Перед тем как обсуждать свойства элементов, следует также уточнить понятия «окислительная способность» и «восстановительная способность». Процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом называется **окислением**, процесс присоединения электронов — **восстановлением**. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны и претерпевающие в ходе реакции процесс окисления, называются **восстановителями**, так как отдаваемые ими электроны обеспечивают процесс восстановления другого участника реакции, принимающего электроны. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**, так как благодаря их действию происходит процесс окисления другого участника реакции. Во время реакции окислители восстанавливаются.

Периодическая система элементов отражает закономерное изменение этих свойств. Типы конфигураций внешних энергетических уровней атомов определяют основные особенности химического поведения элементов. Эти особенности являются специфическими для элементов главных подгрупп (*s*- и *p*-элементы), побочных подгрупп (*d*-элементы) и *f*-элементов (лантаниды и актиниды).

Особое место занимают элементы первого периода (H и He). Высокая химическая активность атомарного водорода объясняется способностью легко отдавать единственный  $1s$ -электрон, тогда как электронная конфигурация атома гелия ( $1s^2$ ) весьма устойчива, что обуславливает его химическую инертность.

Поскольку у элементов главных подгрупп происходит заполнение внешних энергетических уровней (для них  $n$  заполняемого уровня равно номеру периода), свойства элементов заметно меняются при движении по периоду слева направо. Так, во втором периоде Li (конфигурация  $2s^1$ ) — химически активный металл, легко теряющий электрон, Be ( $2s^2$ ) — также металл, но менее активный. Металлический характер следующего элемента B ( $2s^2 2p^1$ ) выражен слабо, а все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение  $2p$ -подуровня, являются уже неметаллами. Восьмиэлектронная конфигурация внешнего энергетического уровня Ne ( $2s^2 2p^6$ ) чрезвычайно прочна, поэтому неон — благородный (инертный) газ.

Аналогичный характер изменения свойств наблюдается у элементов третьего периода, а также у  $s$ - и  $p$ -элементов всех последующих периодов. Однако ослабление прочности связи внешних электронов с ядром у элементов главных подгрупп по мере увеличения порядкового номера определенным образом сказывается на их свойствах. Так, у  $p$ -элементов одной и той же группы отмечается нарастание металлических свойств. В главной подгруппе VIII группы ослабляется устойчивость конфигурации  $ns^2 np^6$  (по мере увеличения  $n$ ), вследствие чего уже криптон, находящийся в четвертом периоде, приобретает способность образовывать химические соединения.

Итак, соотношение окислительных и восстановительных свойств простого (элементарного) вещества определяется числом электронов на последнем энергетическом уровне атома. В Периодической системе элементов в пределах периода с повышением порядкового номера элемента, т. е. при движении слева направо, восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, например, в третьем периоде натрий — самый активный восстановитель, а хлор — самый активный окислитель. Это обусловлено увеличением количества электронов на последнем уровне, сопровождающимся уменьшением радиуса атома и приближением строения последнего уровня к устойчивому восьмиэлектронному состоянию. Металлы имеют небольшое число электронов на последнем уровне, поэтому они никогда не принимают «чужие» электроны и могут только отдавать свои. Напротив, неметаллы (кроме фтора) могут не только принимать, но и отдавать электроны, проявляя как восстановительные, так и окислительные свойства. Фтор проявляет только окислительные свойства, так как обладает наибольшей относительной электроотрицательностью из всех элементов. Таким образом, лучшие восстановители — щелочные металлы, а лучшие окислители — элементы главных подгрупп седьмой (галогены) и шестой групп.

В пределах группы изменение окислительно-восстановительных свойств обусловлено увеличением радиуса атома, что приводит к меньшему удерживанию электронов последнего энергетического уровня. У элементов как главных, так и побочных подгрупп с повышением порядкового номера (т. е. при движении сверху вниз) усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окислительные. Поэтому из щелочных металлов наиболее активные восстановители — цезий и франций, а наиболее активный окислитель из галогенов — фтор.

Специфика *p*-элементов четвертого — шестого периодов связана также с тем, что они отделены от *s*-элементов совокупностями элементов, в атомах которых происходит заполнение предшествующих энергетических уровней. Эти элементы побочных подгрупп (они размещаются в четных рядах больших периодов) являются *d*-элементами. У них достраиваются незавершенные ранее уровни, главное квантовое число *n* которых на единицу меньше номера периода. Конфигурация их внешних энергетических уровней, как правило,  $ns^2$ . Поэтому эти элементы, имея на внешнем энергетическом уровне атомов один-два электрона, являются металлами и в состоянии простого вещества могут быть только восстановителями.

### 3.3. Энергия ионизации атома и сродство атома к электрону. Ряд электроотрицательностей

Экспериментальными исследованиями была установлена зависимость химических и физических свойств элементов от их положения в периодической системе.

**Энергия ионизации.** Важнейшей характеристикой элемента, непосредственно связанной с электронной структурой атома, является энергия **ионизации**  $J$  — энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы. Она является мерой восстановительной способности атома. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атома. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы. Для данного атома или иона энергия, необходимая для отрыва и удаления первого электрона, называется первой энергией ионизации  $J_1$ , второго — второй энергией ионизации  $J_2$  и т. д.

Энергия ионизации увеличивается в следующем порядке:  $J_1 < J_2 < J_3, \dots, < J_n$ , так как удаление электрона от электронейтрального атома происходит легче, чем от иона. На зависимости  $J_1$  от порядкового номера элемента ([рис. 9](#)) максимумы соответствуют атомам благородных газов, которые обладают наиболее устойчивой электронной конфигурацией  $ns^2np^6$ . Минимумы кривой соответствуют щелочным металлам, атомы которых, отдавая свой единственный *s*-электрон внешнего уровня, приобретают конфигурацию атома предшествующего благородного газа. Таким образом, периоды на кривой [рис. 9](#) полностью соответствуют периодам системы

Менделеева застроенного  $d$ -подуровня. В пределах одной группы с увеличением порядкового номера значения энергии ионизации обычно убывают, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного уровня от ядра. Итак, энергия ионизации тем меньше, чем меньше число электронов на последнем энергетическом уровне и чем больше радиус атома.

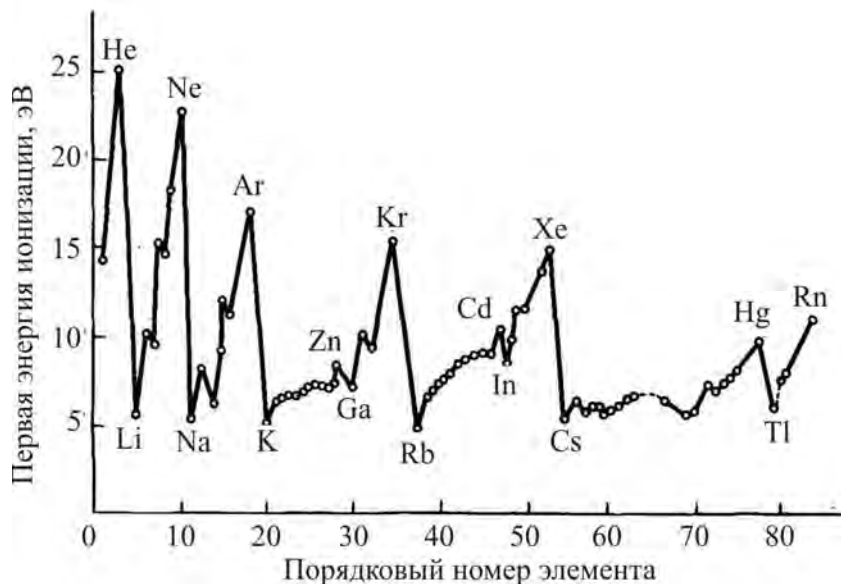


Рис. 9. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента

**Сродство к электрону.** Сродством к электрону называется энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу. Атомы элементов-окислителей, принимая электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы. Энергия сродства к электрону закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов элементов. В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают. В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Для неметаллов это величина всегда положительная и тем больше, чем ближе к инертному газу расположен неметалл в периодической таблице, т. е. чем более заполнен последний энергетический уровень. Галогены отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону, в некоторых случаях это отрицательная величина.

**Электроотрицательность.** Для решения вопроса о том, какой из атомов легче отдает или присоединяет электрон, учитывают оба показателя: энергию ионизации и сродство к электрону. Для этого вводят величину электроотрицательности, которую вычисляют как полусумму энергии ионизации и сродства к электрону. Однако определение величины сродства к электрону является сложной задачей, поэтому американский ученый Полинг предложил

вычислять электроотрицательности атомов, например для элементов А и В, исходя из энергий связей А—В, А—А и В—В.

Для удобства используют не абсолютные значения электроотрицательности, а относительные, т. е. отнесенные к электроотрицательности лития, для которого относительная электроотрицательность принята равной единице.

Характеристика электроотрицательности позволяет судить, насколько легко атом отдает свои электроны и насколько активно принимает на вакантные места своей электронной оболочки электроны других атомов. В соответствии с изменением радиусов атомов и числа электронов на последнем энергетическом уровне электроотрицательность элементов в периодической таблице возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов подгруппы одной и той же группы периодической таблицы. Элементы главных и побочных подгрупп рассматриваются отдельно, так как строение их электронных оболочек значительно отличается. Для этого как раз удобен использованный длиннопериодный вариант периодической таблицы Менделеева, в котором вставные декады элементов побочных подгрупп служат переходом между элементами главных подгрупп того же периода (рис. 10).

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 2,9
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,8	Ac 1,1														

Рис. 10. Относительные электроотрицательности химических элементов в длиннопериодной форме периодической таблицы

Электроотрицательности для элементов главных групп, демонстрируют четкую закономерность изменения свойств элементов с увеличением числа электронов на внешнем уровне от одного до семи в процессе заполнения сначала *ns*-, а потом *np*-подуровня ([рис. 11](#)).



H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	2,9
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra					
0,7	0,9					

Рис. 11. Электроотрицательности *s*- и *p*-элементов

Электроотрицательности важнейших химических элементов представляют в виде **ряда электроотрицательности**:

K	Na	Li	Mg	H	S	C	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,9	1,0	1,2	2,1	2,5	2,5	2,5	2,8	2,9	3,0	3,5	4,0

**Размеры атомов и ионов (радиусы атомов и ионов).** Атомы и ионы не имеют строго определенных границ вследствие волновой природы электронов. Поэтому определяют условные радиусы атомов и ионов, связанных друг с другом химической связью в кристаллах. На рис. 12 представлена кривая, выражающая периодическую зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента.

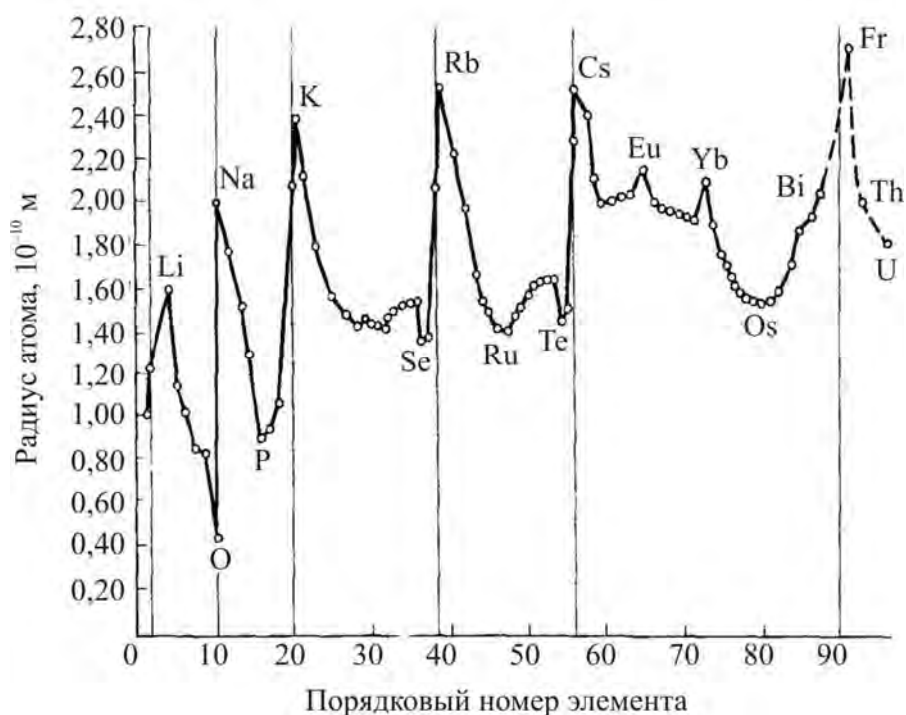


Рис. 12. Зависимость радиуса атома от порядкового номера элемента



Радиусы атомов металлов в периодах слева направо уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. Минимумы зависимости приходятся на элементы главных подгрупп 5—6 групп. Интересен минимум, соответствующий элементу осмию (Os), который характеризуется самой высокой плотностью из всех известных в природе веществ. В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов увеличиваются сверху вниз, так как возрастает число энергетических уровней.

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**Образование химической связи.** Химическая связь возникает при взаимодействии атомов, обуславливающим образование химически устойчивой двух- или многоатомной системы (молекулы, кристалла и др.). Рассмотрим образование химической связи на примере взаимодействия атомов водорода. Атом водорода состоит из ядра и электрона. Электронное облако атома водорода имеет сферическую симметрию. При сближении двух атомов водорода их электронные облака перекрываются (рис. 13). Такое перекрывание возможно лишь тогда, когда электроны имеют антипараллельные спины.

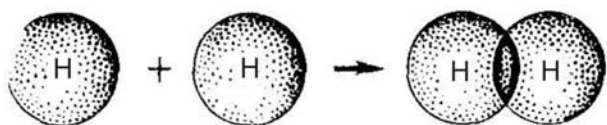


Рис. 13. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

В области перекрывания облаков повышается плотность отрицательного электрического заряда, положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает

над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов. Возникает система, в которой два ядра взаимодействуют с двумя электронами. В этой системе электронная плотность максимальна в области, лежащей между двумя ядрами. Взаимодействие двух ядер с двумя электронами приводит к выделению энергии, поэтому общая энергия системы понижается и система становится более устойчивой. Система имеет минимальную энергию при некотором расстоянии между атомами, при дальнейшем сближении атомов энергия системы снова возрастает вследствие увеличения сил отталкивания между ядрами.

**Энергия связи.** Химическая связь возникает лишь в том случае, если полная энергия взаимодействующих атомов уменьшается, следовательно, при образовании химической связи всегда выделяется энергия. Ее количество называется **энергией связи**. Эта величина является важнейшей характеристикой прочности связи, ее выражают в килоджоулях на один моль образующегося вещества. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Например, связь  $\text{H}-\text{Cl}$  более прочная, чем связь  $\text{H}-\text{Br}$ , но менее прочная, чем связь  $\text{H}-\text{F}$  ([табл. 1](#)).

Энергия некоторых химических связей

Связь	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль
H—F	536
H—Cl	432
H—Br	360
H—I	299
H—H	436
H—C	415
H—N	390
H—O	468

Важнейшими геометрическими характеристиками химической связи являются длина, углы между связями в молекулах, кристаллах и т. п. Длиной химической связи считают расстояние между ядрами атомов в молекуле. Ее определяют экспериментально.

Различают три основных вида химической связи: металлическую, ковалентную и ионную.

*Ковалентная связь* осуществляется за счет общих электронных пар. Ковалентная связь — универсальный тип химической связи. Характерными особенностями ковалентной связи являются ее насыщенность и направленность. Насыщенность ковалентных связей обусловлена тем, что в химическом взаимодействии участвуют электроны только внешних энергетических уровней, т. е. ограниченное число электронов.

Электронные облака атомов имеют определенную пространственную ориентацию. Соответственно, и область перекрывания электронных облаков находится в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Поэтому ковалентная связь обладает направленностью.

Ковалентная связь может быть полярной и неполярной. В двухатомных молекулах, содержащих ядра атомов одного и того же элемента, одна или несколько пар электронов в равной мере принадлежат обоим атомам. При образовании молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т. п. каждое ядро атома с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов, и область повышенной электронной плотности находится на равном расстоянии от ядер взаимодействующих атомов. Такая связь называется **неполярной ковалентной связью**.

Сила притяжения электрона к атому в ковалентной связи зависит от электроотрицательности элемента. Если взаимодействующие атомы характеризуются различной электроотрицательностью, то обобществленная пара электронов смещается к ядру более электроотрицательного атома. Например, электроотрицательность фтора (4,0) больше электроотрицательности водорода (2,1), поэтому обобществленная электронная пара в молекуле HF смещена в сторону фтора. Если пара электронов, образующих химическую связь, смещена к одному из ядер атомов, то связь называют **полярной ковалентной связью**.

Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет выше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, другой — избыточный положительный заряд. Эти заряды называют эффективными зарядами атомов в молекуле. Например, эффективные заряды атомов в молекуле HCl равны +0,17 и -0,17, т. е.  $H^{+0,17}$  и  $Cl^{-0,17}$ , а в соединении LiF заряды составляют +0,9 и -0,9, т. е.  $Li^{+0,9}$  и  $F^{-0,9}$ .

*Ионная связь* осуществляется в результате образования и электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, образующихся при переходе электрона от более электроотрицательного атома к менее электроотрицательному. Ионная связь может возникать лишь при больших различиях в значениях электроотрицательностей атомов. Условно считают, что разница электроотрицательностей  $\Delta ЭО$  должна быть 2,9 и более. Например, ионная связь возникает между цезием и фтором, разница электроотрицательностей у которых составляет более трех единиц. К типичным соединениям с ионной связью относят галогениды щелочных металлов, например CsF, CsCl, NaCl. Для случая ионной связи условно принимают, что происходит полный переход электрона и что заряды атомов равны целым числам, но на самом деле, как упоминалось выше, даже в соединении LiF эффективные заряды атомов составляют всего лишь +0,9 и -0,9.

Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то в отличие от ковалентной ионная связь не обладает направленностью. Взаимодействие двух противоположно заряженных ионов не приводит к полной взаимной компенсации их полей, они сохраняют способность притягивать и другие ионы. Поэтому ионная связь не обладает насыщенностью. Из-за отсутствия у ионной связи направленности и насыщенности каждый ион окружен ионами противоположного знака, число которых определяется размерами и силой отталкивания одноименно заряженных ионов. В результате этого соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества. Весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов. Лишь при высоких температурах, когда вещество переходит в газообразное состояние, ионные соединения могут существовать в виде неассоциированных молекул.

*Металлическая связь* возникает между атомами в металлическом кристалле за счет обобществления их валентных электронов.

Всем металлам присущи такие характеристики, как малое количество электронов на внешнем энергетическом уровне; большой атомный радиус; низкая энергия ионизации. Это способствует легкому отделению внешних неспаренных электронов от ядра. При этом свободных орбиталей у атома остается очень много. Схема образования металлической связи как раз и заключается в перекрывании многочисленных орбитальных ячеек разных атомов между собой, которые в результате и формируют общее внутрикристаллическое пространство. В него подаются электроны от каждого атома, которые начинают свободно блуждать по разным частям решетки. Валентные электроны,

осуществляющие химическую связь, принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла. Периодически каждый из них присоединяется к иону в узле кристалла и превращает его в атом, затем снова отсоединяется, возвращая ему состояние иона.

Таким образом, металлическая связь — это связь между атомами, ионами и свободными электронами в общем кристалле металла. Совокупность «свободных» электронов в металле часто продолжают называть электронным газом, хотя более корректно говорить, что при сближении атомов, образующих металл, атомные орбитали валентных электронов переходят в орбитали, делокализованные по кристаллической решетке. Так или иначе, большинство физических свойств металлов и их сплавов объясняется именно особенностями металлической связи.

Вещество с металлической связью всегда прочное, поскольку электронный газ допускает смещение слоев и тут же восстанавливает связи. В случае же металла при смещении отдельных слоев его кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение электронного газа, связывающего друг с другом атомы металла, но разрыв химических связей не происходит: металл деформируется, не разрушаясь.

Металлы характеризуются высокой теплопроводностью, поскольку имеет место перенос теплоты частицами (в данном случае электронами). Наличие подвижных электронов обеспечивает электропроводность металлов. Все металлы характеризуются высокой твердостью и плотностью (кроме некоторых щелочных металлов), высокими температурами плавления и кипения. Характерный металлический блеск появляется за счет отражения лучей электронами.

## 5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Молекула представляет собой частицу, способную к самостоятельному существованию. Она электрически нейтральна, но между молекулами также возможно взаимодействие. Различают три вида взаимодействия между молекулами: вандерваальсовы силы, водородная связь и донорно-акцепторное взаимодействие.

**Вандерваальсовы силы.** Уже на расстоянии одного или нескольких нанометров между соседними молекулами возникают заметные силы притяжения — вандерваальсовы силы. При вандерваальсовом взаимодействии электронные облака соседних молекул не перекрываются и химические связи не образуются. Слабые взаимодействия между нейтральными молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, были впервые обнаружены голландским ученым Ван-дер-Ваальсом. Они имеют электростатическую природу.

Обычно в зависимости от природы системы выделяют три составляющие вандерваальсовых сил: ориентационную, индукционную и дисперсионную.

Ориентационная составляющая (или диполь-дипольная) сил Ван-дер-Ваальса представляет собой электростатическое взаимодействие соответствующим образом ориентированных постоянных диполей. Энергия ориентационного взаимодействия  $E_{ор}$  резко возрастает с увеличением электрического момента диполя молекул и уменьшается с ростом температуры, так как при этом тепловое движение нарушает ориентацию молекул.

В смесях, содержащих полярные и неполярные молекулы, возникает взаимодействие между молекулами, обусловленное электростатическим притяжением между диполями полярных молекул и наведенными (индуцированными) диполями неполярных молекул. Последние возникают в результате поляризации под действием электрических полей диполей, окружающих данную полярную молекулу. Этот эффект называется индукционной составляющей сил Ван-дер-Ваальса. Энергия индукционного взаимодействия  $E_{инд}$  возрастает с увеличением электрического момента диполя и не зависит от температуры, так как наведение диполей определяется напряженностью всего поля и происходит при любой пространственной ориентации молекул.

Межмолекулярное притяжение не исчерпывается ориентационными и индукционными взаимодействиями. Известно большое число веществ, таких как, например, благородные газы, молекулы которых неполярны и относительно мало поляризуются, но все же конденсируются, хотя и при очень низких температурах, а это свидетельствует о проявлении достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия. Это объясняется тем, что электростатическое отталкивание между электронами двух каких-либо атомов или молекул уменьшается, если движение электронов происходит таким образом, что они все время оказываются максимально удаленными друг от друга. При таком согласованном движении электронов каждый из атомов можно рассматривать как «мгновенный» электрический диполь, положительный полюс которого расположен в ядре атома, а отрицательный — в точке нахождения данного электрона. При согласованном движении электронов такие мгновенные диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, в результате чего происходит их электростатическое притяжение. Этот тип взаимодействия получил название дисперсионной составляющей. Оно имеет место между любыми атомами или молекулами независимо от их строения. Энергия их взаимодействия  $E_{\text{дисп}}$  возрастает с увеличением эффективных радиусов взаимодействующих микрочастиц, так как при этом растет величина поляризуемости последних.

Вандерваальсовым взаимодействиям свойственна небольшая энергия, соизмеримая с энергией теплового движения частиц и примерно на порядок меньшая энергии химической связи. Эти силы отличаются от ковалентных сил отсутствием направленности и насыщенности, а также тем, что они проявляются на значительно больших расстояниях.

**Водородная связь.** Водородная связь занимает промежуточное положение между межмолекулярным взаимодействием и ковалентной связью. Она возникает между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом с большой электроотрицательностью, например атомом фтора, кислорода или азота. Положительно поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: очень малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев, вследствие чего может проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы. Между двумя молекулами возникает взаимодействие, которое имеет электростатический и частично донорно-акцепторный характер. Водородную связь условно записывают как



где X и Y — атомы F, N, O или S (точками обозначается собственно водородная связь).

Рассмотрим возникновение водородной связи при взаимодействии двух молекул фторида водорода. В молекуле HF электронная пара смещена к атому фтора, т. е. атом водорода поляризован положительно, а атом фтора — отрицательно. Между положительно поляризованным атомом водорода

одной молекулы HF и отрицательно поляризованным атомом фтора второй молекулы возникает водородная связь



Каждый атом водорода в полученном димере связан с двумя атомами фтора одной ковалентной связью и одной водородной связью.

Энергия и длина водородной связи в значительной мере определяются электрическим моментом диполя связи и размерами атома. Длина связи уменьшается, а энергия водородной связи возрастает с увеличением разности электроотрицательностей у атомов X и Y и, соответственно, электрического момента диполя связи X—H и с уменьшением размера атома Y. Например, у молекул воды, у которых разница электроотрицательностей кислорода и водорода равна 0,5, длины связи в триаде O—H $\cdots$ O равны 0,096 нм для O—H и 0,204 нм для H $\cdots$ O, энергия водородной связи H $\cdots$ O составляет 21,51 кДж/моль. У молекул HF, у которых разница электроотрицательностей фтора с водородом равна 1,9, длины связей F—H и H $\cdots$ F одинаковы и равны 0,113 нм, энергия водородной связи H $\cdots$ F составляет 113 кДж/моль, т. е. соизмерима с энергией ковалентной связи.

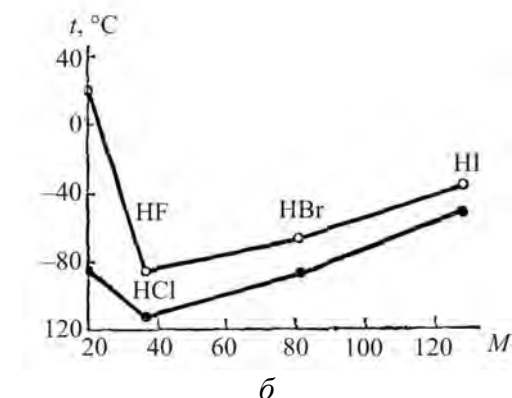
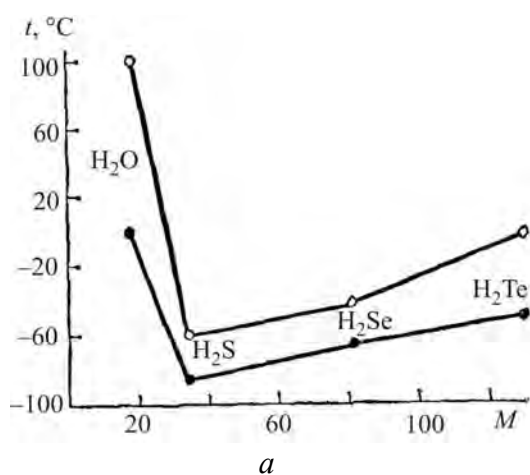


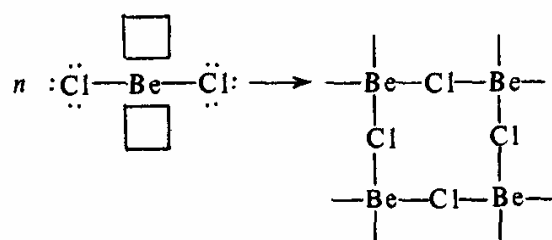
Рис. 14. Зависимость температуры плавления и кипения водородных соединений элементов от молекулярной массы: а — главной подгруппы VI группы; б — галогенов

Обычно же энергия водородной связи лежит в пределах 5...25 кДж/моль, т. е. она больше энергии межмолекулярного взаимодействия, но значительно меньше энергии ковалентной связи. Водородная связь имеет весьма широкое распространение. Она встречается в неорганических и органических соединениях. Водородная связь иногда определяет структуру вещества и заметно влияет на физико-химические свойства. Еще в XIX в. было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода и азота, обладают рядом аномальных свойств. Это проявляется, например, в значениях температур плавления и кипения подобных соединений. Обычно в ряду однотипных соединений элементов данной подгруппы температуры плавления и кипения с увеличением атомной массы элемента возрастают (рис. 14). Это объясняется усилением взаимного притяжения молекул, что связано с увеличением размеров атомов и ростом дисперсионного взаимодействия между ними. Так, в ряду HCl—HBr—HI температуры плавления

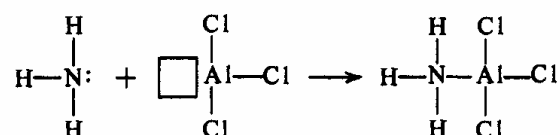


равны 114,2, 86,9 и 50,8 °С соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду  $\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$ . Однако фтористый водород и вода плавятся и кипят при аномально высоких температурах.

**Донорно-акцепторное взаимодействие молекул.** При наличии у атомов одной из молекул свободной орбитали, а у атомов другой молекулы — электронной пары между этими молекулами может возникнуть взаимодействие по донорно-акцепторному механизму. Донорно-акцепторное взаимодействие возможно как между одинаковыми, так и между разными молекулами. В первом случае возникают полимерные молекулы, например в молекуле  $\text{BeCl}_2$  атомы Be имеют свободные электронные орбитали и могут быть акцепторами, а атомы хлора имеют неподеленные пары электронов и могут быть донорами, поэтому между молекулами  $\text{BeCl}_2$  возникает донорно-акцепторное взаимодействие с образованием полимера:



Донорно-акцепторное взаимодействие между разными молекулами приводит к образованию сложных соединений, которые называются комплексными. Рассмотрим в качестве примера взаимодействие между молекулами  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NH}_3$ . Атом азота в молекуле имеет неподеленную пару электронов и играет роль донора, а атом алюминия в молекуле  $\text{AlCl}_3$  — свободную орбиталь и играет роль акцептора. При взаимодействии  $\text{NH}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  образуется комплексное соединение  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{AlCl}_3$ :



Энергия межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия зависит от природы взаимодействующих молекул и изменяется в широких пределах: от значений, характерных для вандерваальсовых сил, до значений, отвечающих обычным межатомным ковалентным связям. Например, энергия межмолекулярной донорно-акцепторной связи в комплексе  $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  равна 8 кДж/моль, а в комплексе  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{AlCl}_3$  — 233 кДж/моль.

## 6. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 6.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

**Химическая термодинамика** изучает законы превращения химической энергии в другие формы — тепловую, электрическую, механическую, а также направление и пределы самопроизвольного протекания химических реакций.

Химическая термодинамика позволяет ответить на следующие вопросы: возможен ли в данных условиях процесс, как предотвратить его протекание или, наоборот, создать для него оптимальные условия путем изменения физических условий.

Объектом изучения в термодинамике является **система** — совокупность веществ или объектов, находящихся во взаимодействии между собой и мысленно (или реально) обособленных от окружающей среды.

По числу фаз, составляющих систему, различают системы:

гомогенные — состоят из одной фазы;

гетерогенные — состоят из двух или нескольких фаз.

**Фазой** называется однородная часть гетерогенной системы, одинаковая по составу, химическим и физическим свойствам и отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

По характеру взаимодействия с окружающей средой системы бывают:

открытыми — в них возможен обмен с окружающей средой как веществом, так и энергией;

закрытыми — возможен обмен только энергией;

изолированными — невозможен ни энергетический, ни материальный обмен с окружающей средой.

Система может находиться в различных состояниях. В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое различают:

изотермические ( $T = \text{const}$ );

изобарические ( $p = \text{const}$ );

изохорические ( $V = \text{const}$ );

адиабатические процессы ( $q = 0$ ).

Многие процессы в природе и технике протекают в изобарно-изотермических условиях, т. е. осуществляются в открытых сосудах без нагревания или при более высокой, но постоянной температуре. Когда процесс происходит в герметичном аппарате (автоклаве), для реакций соблюдаются изохорно-изотермические условия.

Каждое из состояний системы характеризуется определенным набором термодинамических параметров. **Параметры** — это свойства, которые однозначно определяют состояние системы. Основными параметрами считаются те, которые можно непосредственно измерить: давление, температура, объем и, если система представляет истинный раствор, концентрация. Изменение хотя бы одного параметра приводит к изменению состояния системы в целом. Термодинамическое состояние системы называют равновесным, если оно характеризуется постоянством параметров во всех точках системы и не изменяется самопроизвольно (без затраты работы или поступления энергии извне).

Параметры связаны между собой через **уравнения состояния системы**, которые могут быть записаны в общем виде следующим образом:

$$f(p, V, T) = 0.$$

Точные уравнения состояния системы известны лишь для **идеальных газов**. Идеальным является газ, между частицами которого отсутствует взаимодействие, т. е. притяжение или отталкивание; собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом, в котором они располагаются, а соударения между частицами абсолютно упруги. Идеальный газ представляет собой удобную модель для описания термодинамических явлений. К нему приближаются по свойствам реальные газы в разреженном состоянии. Можно считать, что газы, особенно трудносжижающиеся, близки по свойствам к идеальным вплоть до давлений порядка 50 атм.

Уравнениями состояния для некоторой массы идеального газа являются **законы идеальных газов**:

$$pV = \text{const}; p_1V_1 = p_2V_2 \text{ (закон Бойля — Мариотта);}$$

$$V / T = \text{const}; V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \text{ (закон Шарля);}$$

$$p / T = \text{const}; p_1 / T_1 = p_2 / T_2 \text{ (закон Гей-Люссака).}$$

Для учета массы газа и его молекул используют **закон Авогадро**: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.*

Из данного закона следует, что при определенных температуре и давлении один моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем (например, 22,4 л при нормальных условиях (0 °С и атмосферном давлении 101 325 Па)) и содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул (или атомов).

Из законов идеальных газов и закона Авогадро выводится **уравнение состояния идеального газа** (уравнение Клапейрона — Менделеева):

$$pV = nRT, \tag{5}$$

где  $n$  — число молей газа, равное  $\frac{m}{M}$ ;  $R$  — молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная), 8,314 Дж/(моль · К).

## 6.2. Внутренняя энергия, теплота и работа

**Внутренняя энергия системы** — это полная энергия системы, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий молекул, атомов, атомных ядер и электронов. Внутренняя энергия включает в себя энергию поступательного, вращательного и колебательного движений, а также потенциальную энергию, обусловленную силами притяжения и отталкивания между молекулами, атомами и внутриатомными частицами. Она не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

Единица измерения внутренней энергии — кДж/моль. Из определения внутренней энергии следует, что ее абсолютное значение не может быть измерено, так как нельзя перевести систему в состояние, где  $U = 0$ . Можно только измерить ее изменение  $\Delta U$  при переходе системы из одного состояния в другое. Величина  $\Delta U$  считается положительной, если в ходе процесса внутренняя энергия системы возрастает.

Следует отметить, что для идеальных газов, которые часто являются объектом исследования в термодинамике, в качестве составляющих внутренней энергии рассматривается только энергия поступательного и вращательного движения молекул, поэтому при абсолютном нуле температуры, когда тепловое движение прекращается, внутренняя энергия идеального газа также равна нулю. Из математической модели кинетической теории газов для одноатомного идеального газа (для частиц которого возможно только поступательное движение) средняя кинетическая энергия частиц определяется по формуле

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT, \tag{6}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Уравнение (6) показывает, что абсолютная температура идеального газа является мерой кинетической энергии его молекул и прямо пропорциональна ей. Из (6) можно вывести зависимость  $U$  от абсолютной температуры  $T$ :

$$U = \frac{3}{2}RT. \tag{7}$$

Внутренняя энергия является термодинамической **функцией состояния системы** (далее будут рассмотрены и другие характеристики термодинамической системы, являющиеся функциями состояния). Этот термин означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает определенное значение, соответствующее этому состоянию.

Итак, изменение внутренней энергии не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется разностью значений внутренней энергии системы в этих двух состояниях:

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

Внутренняя энергия системы зависит только от массы системы и внешних [условий \(7\)](#).

Обмен энергией между системой и окружающей средой или другой системой количественно оценивается с помощью понятий «теплота» и «работа». Теплота  $q$  является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет разницы температур этих тел. Данная форма передачи энергии связана с хаотическими столкновениями молекул соприкасающихся тел. Работа  $A$  является мерой энергии, переданной за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

В химической термодинамике считают положительными теплоту, подводимую к системе, и работу, которую система совершает против внешних сил. Таким образом, если процесс происходит с выделением теплоты, то  $q < 0$  (система теряет теплоту), а если система в ходе процесса поглощает (получает) теплоту, то  $q > 0$ .

### 6.3. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Первый закон термодинамики — частный случай общего закона сохранения энергии в применении к явлениям, которые сопровождаются работой и выделением или поглощением теплоты.

Наиболее общая формулировка *закона сохранения энергии* такова: *энергия не возникает из ничего и не может превратиться в ничто*. Для изолированной системы закон сохранения энергии звучит следующим образом: *в изолированной системе различные виды энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах так, что общее количество энергии системы есть величина постоянная*.

*Первый закон термодинамики* может быть сформулирован следующим образом: *теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил*. Математически это выражается уравнением

$$q = \Delta U + A. \tag{8}$$

Под работой подразумевается работа против сил внешнего электрического поля, сил гравитационного поля, работа расширения против сил внешнего давления и другие виды работ. Для химических процессов наиболее характерна работа расширения, которую часто можно рассматривать как единственный вид работы.

Обратимся к рассмотрению случаев протекания процессов при постоянном давлении и при постоянном объеме.

Первый случай ( $p = \text{const}$ ) рассмотрим на примере газа, находящегося под поршнем в цилиндре с сечением  $S$  и занимающего объем  $V_1$ ; при этом внешнее давление  $p$  постоянно ([рис. 15](#)). Газ нагревают, сообщая ему теплоту  $q_p$ .

При нагревании увеличивается температура газа, а значит, и его внутренняя энергия; в то же время газ расширяется до объема  $V_2$ , совершая работу против внешнего давления и перемещая поршень на расстояние  $l$ .

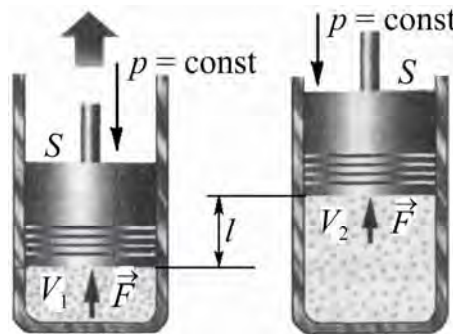


Рис. 15. Иллюстрация к первому закону термодинамики

Чтобы вычислить работу, воспользуемся формулой

$$A = Fl,$$

т. е. работа находится как произведение силы на перемещение. Отсюда следует размерность работы — Дж = Н · м. В рассматриваемом примере нет значения силы, но есть внешнее давление  $p$ , которое преодолевает поршень и по определению связано с силой через формулу

$$p = F / S.$$

Если  $S$  — сечение цилиндра, то  $l$  является высотой этого цилиндра, а их произведение дает объем цилиндра; в данном случае этот объем и есть разность  $\Delta V = V_2 - V_1$  между конечным и начальным объемами, занимаемыми газом.

Работу расширения, при условии, что давление постоянно, можно вычислить следующим образом:

$$A = Fl = pSl = p\Delta V. \quad (9)$$

Таким образом, при условии  $p = \text{const}$  математическое выражение первого закона термодинамики (8) можно записать в виде

$$q_p = \Delta U + p\Delta V, \quad (10)$$

где  $q_p$  — теплота, подведенная к системе при постоянном давлении.

С учетом того что

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ и } \Delta V = V_2 - V_1,$$

в (10) сгруппируем величины по конечному и начальному состояниям системы:

$$q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (11)$$

Из (11) видно, что изменение энергии системы в изобарических процессах равно изменению некоторой функции

$$H = U + pV, \quad (12)$$

называемой **энтальпией** системы, которая характеризует общую энергию, кДж/моль, вещества или системы, учитывая не только энергию теплового движения молекул  $U$ , но и запас энергии  $pV$ , обусловленный тем, что

система занимает некоторый объем в пространстве, сопротивляясь внешнему давлению.

Выполнив замену в (11) с учетом (12), получаем формулу

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (13)$$

из которой следует, что теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

Так же, как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии определить невозможно. По экспериментально определенной величине  $q_p$  можно только найти ее изменение при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение энтальпии, как и изменение внутренней энергии, не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется только разностью  $H_2 - H_1$ . Поэтому энтальпия также является функцией состояния.

Второй случай ( $V = \text{const}$ ) имеет место, например, в автоклаве. В связи с тем что  $\Delta V = 0$ , система не может расширяться и совершать работу. Тогда при попытке вычислить работу получаем  $A = p\Delta V = 0$  (даже если  $p$  не является постоянной величиной), а математическое выражение первого закона термодинамики в этом случае приобретает вид

$$q_V = \Delta U, \quad (14)$$

т. е. вся теплота, подведенная к системе при постоянном объеме, расходуется на приращение внутренней энергии.

#### 6.4. Тепловые эффекты химических реакций

Почти каждое химическое превращение сопровождается или выделением, или поглощением теплоты. Раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**. Временем ее возникновения считают начало 40-х гг. XIX в., когда были опубликованы работы российского ученого Германа Гесса.

Следует различать два подхода к определению теплового эффекта химической реакции и оценке знака теплового эффекта. Первый был принят в классической термохимии, второй используется в современной термохимии, тесно связанной с термодинамикой. Рассмотрим оба подхода.

По определению классической термохимии **тепловой эффект химической реакции** — это количество теплоты  $Q$ , которое выделяется или поглощается в ходе реакции, причем продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества (т. е. процесс происходит при постоянной температуре). Первоначально было принято, что для реакций, идущих с выделением теплоты (экзотермических), тепловой эффект положительный ( $Q_{T-X} > 0$ ), а для реакций с поглощением теплоты (эндотермических) — отрицательный ( $Q_{T-X} < 0$ ). Для указания теплового эффекта реакции составляли так называемое *термохимическое уравнение*, вводя в его правую часть

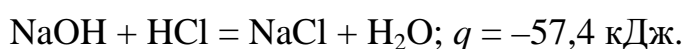


наряду с формулами веществ величину теплового эффекта. Например, для реакции нейтрализации



Удобство термохимической записи в том, что она одновременно выражает материальный и тепловой баланс процесса: в данном случае взяты щелочь и кислота («приход»), получены соль, вода и некоторое количество теплоты  $Q_{T-X}$  («расход»).

В термодинамике и современной термохимии объектом исследования является система. В результате процесса с выделением теплоты система теряет энергию, а в процессе с поглощением теплоты — получает. Поэтому для экзотермических реакций  $q < 0$ , а для эндотермических  $q > 0$ . Величина теплового эффекта записывается рядом с уравнением реакции через точку с запятой:



Однако условия, в которых идет процесс, влияют на количество тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой при реакции, и это учитывается в термодинамике. Поэтому вернемся к рассмотрению двух случаев протекания процессов: при  $p = \text{const}$  и при  $V = \text{const}$ . Так как для правильной оценки теплового эффекта необходимо, чтобы продукты реакции имели ту же температуру, что и исходные вещества, эти процессы изотермические.

Если реакция протекает в изобарно-изотермических условиях и при этом не совершается никакой работы, кроме работы расширения, то, согласно (13), тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы:

$$q_{p,T} = \Delta H = H_2 - H_1$$

или

$$q_{p,T} = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (15)$$

Если реакция протекает в изохорно-изотермических условиях и при этом не совершается никакой работы, в том числе и работы расширения, то, как следует из (14), тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы:

$$q_{V,T} = \Delta U = U_2 - U_1. \quad (16)$$

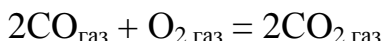
Поскольку говорить о величине теплового эффекта можно только при условии  $T = \text{const}$ , далее будем использовать упрощенные обозначения  $q_p$  и  $q_V$ .

Из сопоставления (15) и (16) видно, что  $q_p$  и  $q_V$  отличаются друг от друга на величину работы расширения системы  $p\Delta V$  и связаны уравнением

$$q_p = q_V + p\Delta V. \quad (17)$$

Неудобство расчета по этой формуле в том, что необходимо каждый раз измерять изменение объема системы. Однако величина  $\Delta V$  почти полностью обусловлена изменением объема газообразных участников реакции. Изменение объема жидких и твердых веществ (находящихся в конденсированном состоянии) пренебрежимо мало.

Например, для реакции



общее число молей исходных веществ  $n_1$  (газообразных участников реакции) составляет  $2 + 1 = 3$ , а общее число молей газообразных продуктов реакции  $n_2$  равно 2. Тогда

$$\Delta n = n_2 - n_1 = -1,$$

т. е. в ходе реакции происходит уменьшение объема системы.

Если считать, что газы — участники реакции — можно рассматривать как идеальные, к ним применимо уравнение Клапейрона — Менделеева (5):

$$pV = nRT.$$

Если в исходном состоянии было  $n_1$  моль газообразных участников реакции, а в конечном  $n_2$ , то

$$pV_2 = n_2RT;$$

$$pV_1 = n_1RT.$$

Вычтем второе уравнение из первого:

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT;$$

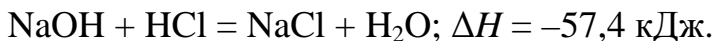
$$p\Delta V = \Delta nRT.$$

После замены в (17) получаем выражение

$$q_p = q_v + \Delta nRT, \quad (18)$$

в котором  $\Delta n$  легко вычисляется по уравнению химической реакции.

Поскольку большинство процессов в природе и технике происходит при постоянном давлении, то при оценке теплового эффекта надо использовать характеристику, соответствующую изобарно-изотермическому процессу. Поэтому в настоящее время в справочной, технической и научной литературе принято указывать тепловой эффект реакции в виде изменения энтальпии  $\Delta H$ . Запись термохимического уравнения вышеприведенной реакции нейтрализации должна в итоге принять вид



Эта реакция экзотермическая, и энтальпия системы уменьшается,  $\Delta H < 0$ . Если реакция эндотермическая, то энтальпия системы увеличивается и  $\Delta H > 0$ .

Если надо вычислить количество именно тепловой энергии, выделенной или поглощенной в ходе реакции (т. е.  $\Delta U$ ), то в соответствии с (18)

$$\Delta U = q_v = q_p - \Delta nRT.$$

Таким образом, в термодинамике и современной термохимии **тепловой эффект химической реакции** — это изменение энтальпии системы в ходе изобарно-изотермического процесса за вычетом работы против сил внешнего давления.

Чем отличаются тепловые эффекты одной и той же реакции, протекающей в разных условиях ( $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ), можно понять, рассмотрев следующий пример. Если в ходе экзотермической реакции объем системы увеличивается ( $\Delta n > 0$ ), то количество выделенной в окружающую среду теплоты в условиях  $p = \text{const}$  будет меньше, чем при  $V = \text{const}$ , так как часть энергии тратится на то, чтобы система могла занять больший объем, преодолев внешнее давление. Наоборот, если  $\Delta n < 0$  (как в приведенной выше реакции окисления CO до CO<sub>2</sub>), то в автоклаве в окружающую среду выделится меньше теплоты, чем в изобарических условиях, поскольку при  $p = \text{const}$  к теплоте химического превращения добавилась бы работа атмосферного давления над системой. Рассуждения относительно эндотермической реакции аналогичны.

### 6.5. Закон Гесса

Тепловые эффекты реакций можно экспериментально определить в калориметрах, но для использования калориметрического метода необходимо, чтобы реакция была необратимой и протекала достаточно быстро, а количество выделяемой или поглощаемой теплоты достаточно велико, чтобы измерить его с необходимой точностью. Эти условия выполняются далеко не всегда, поэтому большое значение имеет теоретическое вычисление тепловых эффектов.

**Закон Гесса** является основным законом термохимии и формулируется следующим образом: *если реакция протекает непосредственно или через ряд промежуточных стадий, то тепловой эффект непосредственного превращения равен алгебраической сумме тепловых эффектов промежуточных стадий.*

Эту формулировку можно проиллюстрировать схемой (рис. 16) и математически в общем виде выразить формулой

$$\Delta H_{\text{общ}} = \sum_1^n (\Delta H_i). \quad (19)$$

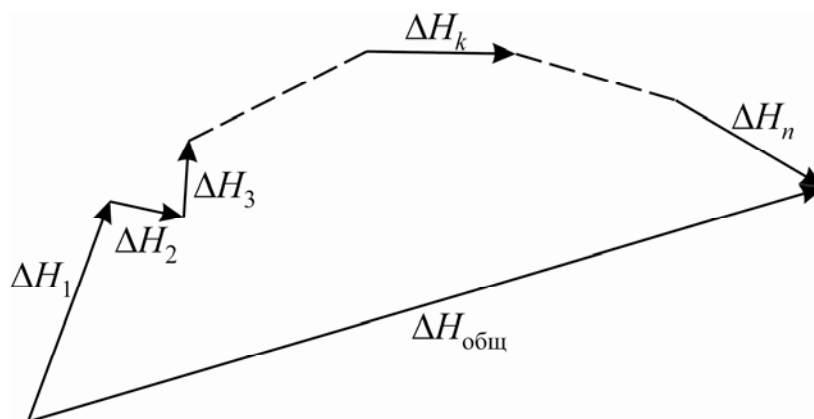


Рис. 16. Схема к закону Гесса

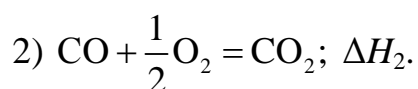
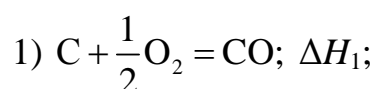
Следует, однако, подчеркнуть: для выполнения закона Гесса необходимо, чтобы процесс происходил либо при постоянном давлении, либо при постоянной температуре. Это условие легко объяснить, если использовать еще одну формулировку данного закона: *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.*

Данная формулировка не случайно близка с определением внутренней энергии и энтальпии. Дело в том, что от пути процесса не зависят функции состояния, а тепловой эффект в общем случае такой функцией не является. Но если соблюдается условие  $p = \text{const}$ , то  $q_p = \Delta H$ , а если  $V = \text{const}$ , то  $q_V = \Delta U$ . Тогда величина теплового эффекта однозначно связана с одной из функций состояния и также не зависит от пути процесса.

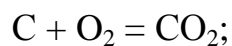
Для иллюстрации закона Гесса рассмотрим, указывая тепловые эффекты процессов  $\Delta H$ , реакцию горения углерода, которую можно провести непосредственно:



или в две стадии:



Просуммируем процессы и тепловые эффекты по двум стадиям:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

откуда видно, что в соответствии с законом Гесса

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{\text{общ}}.$$

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловой эффект суммарного процесса, если известны тепловые эффекты отдельных стадий. Можно также вычислить тепловой эффект для одной из стадий (например, если его невозможно определить экспериментально), если известны тепловые эффекты остальных стадий и прямого процесса.

Так, в рассмотренном примере последовательного окисления углерода тепловой эффект первой стадии получения монооксида углерода (для которого используется также тривиальное название «угарный газ») не может быть определен непосредственно, зато тепловые эффекты при получении углекислого газа из углерода ( $\Delta H_{\text{общ}} = -393,5$  кДж) и из угарного газа ( $\Delta H_2 = -283,0$  кДж) можно определить экспериментально. Тогда легко вычислить тепловой эффект первой стадии ([рис. 17](#)):

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{общ}} - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж}.$$

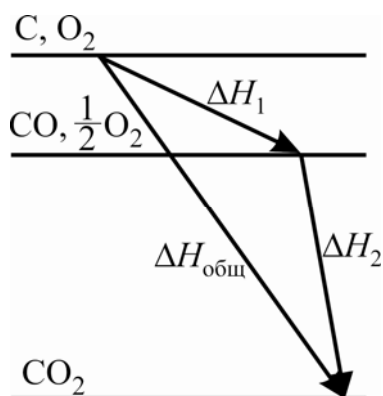


Рис. 17. Схема расчета по закону Гесса

## 6.6. Энтальпия образования химических соединений

Из [закона Гесса \(19\)](#) и сделанных на его основе выводов очевидно, что тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_k$  теоретически можно рассчитать, если есть совокупность данных о тепловых эффектах  $\Delta H_1, \dots, \Delta H_n$  и  $\Delta H_{\text{общ}}$  других реакций с участием этих же веществ. Складывая и вычитая термохимические уравнения реакций, для которых значения  $\Delta H$  известны из эксперимента (подобно векторам схемы на [рис. 16](#)), можно прийти к уравнению реакции, тепловой эффект которой требуется вычислить теоретически. На практике такой подход к расчету очень неудобен, поскольку необходимо иметь данные для огромного числа реакций и каждый раз искать сочетание реакций, позволяющее выразить процесс, для которого надо вычислить тепловой эффект.

Очевидно, что было бы очень просто использовать величины энтальпии системы до ( $H_{\text{нач}}$ ) и после ( $H_{\text{кон}}$ ) протекания процесса и вести расчет (рис. 18) по уравнению

$$q_{p,T} = \Delta H_{\text{реакц}} = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}.$$

Если учитывать, что энтальпия — величина аддитивная и энтальпия системы является суммой энтальпий составляющих ее веществ, то

$$q_{p,T} = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \sum (H_i)_{\text{прод}} - \sum (H_i)_{\text{исх}},$$

где  $\sum (H_i)_{\text{прод}}$  и  $\sum (H_i)_{\text{исх}}$  — суммы энтальпий продуктов реакции и исходных веществ, вступающих в реакцию, соответственно.

Однако такой расчет неосуществим, поскольку абсолютное значение энтальпии системы измерить невозможно по определению. Тем не менее можно условно принять некоторый уровень энтальпии за нулевой и сравнивать с ним энтальпию каждой исследуемой системы или вещества. За такой нулевой уровень принято состояние простых веществ в их стандартных состояниях.

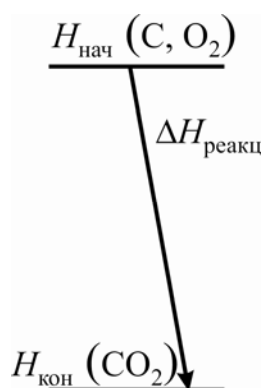


Рис. 18. Схема расчета изменения энтальпии в ходе реакции

**Простые вещества** — вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента. Стандартное состояние вещества — это состояние индивидуального простого вещества при давлении 1 атм (101 325 Па) и температуре 298 К в их агрегатных состояниях и аллотропных модификациях, устойчивых при данных условиях. При стандартных условиях устойчивы, например, твердый молекулярный йод I<sub>2</sub>, жидкий молекулярный бром Br<sub>2</sub>, газообразный молекулярный хлор Cl<sub>2</sub>. Если при стандартных условиях существуют различные аллотропные модификации, выбирают более устойчивую. Так, из двух модификаций углерода графит является более устойчивым, чем алмаз. Также более устойчив обычный молекулярный кислород, а не озон, ромбическая модификация кристаллической серы, а не моноклинная. Поэтому вышеназванные элементы в стандартном состоянии берут как C<sub>граф.</sub>, O<sub>2</sub>, S<sub>ромб</sub> и т. п.

Чтобы показать, насколько энтальпия соединения (сложного вещества) отличается от энтальпии простых веществ, используют величину энтальпии образования вещества.

**Энтальпией (теплотой) образования химического соединения** называется изменение энтальпии (теплового эффекта реакции) в процессе получения при температуре 298 К одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в стандартных состояниях.

Энтальпия образования обозначается  $\Delta H_{f, 298}^0$ , где верхний индекс указывает на стандартные условия (атмосферное давление), а нижний — на то, что тепловой эффект реакции образования отнесен к температуре 298 К; буква «f» — первая буква слова «formation» (образование).

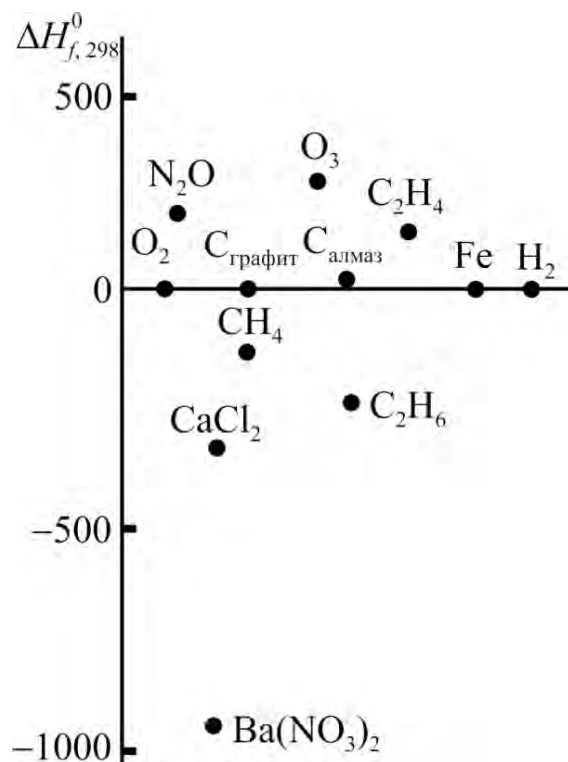
В этой условной системе отсчета простые вещества (в их стандартных состояниях) также характеризуются не энтальпией  $H$ , абсолютное значение которой неизвестно, а энтальпией образования  $\Delta H_{f, 298}^0$ , которая равна нулю.

Стандартные (т. е. для стандартных условий) значения энтальпий образования  $\Delta H_{f, 298}^0$  определены экспериментально или рассчитаны (по закону Гесса) для многих веществ и приведены в справочных таблицах. Их используют для теоретического расчета тепловых эффектов химических реакций.

Энтальпия образования служит мерой термодинамической устойчивости соединения, количественно выражает его энергетические свойства ([табл. 2](#)). Для большинства соединений  $\Delta H_{f, 298}^0 < 0$ , т. е. в результате реакции образования теплота выделяется; система, избавляясь от лишней энергии, переходит в более устойчивое состояние, чем смесь исходных простых веществ. Чем более отрицательно значение  $\Delta H_{f, 298}^0$ , тем в более глубокой «потенциальной яме» находится вещество и тем меньше его способность к химическому взаимодействию ([рис. 19](#)). Для органических веществ  $\Delta H_{f, 298}^0$  составляет 0...–300 кДж/моль, а для неорганических может достигать –900...–1200 кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования, кДж/моль,  
простых веществ и соединений при 298,16 К

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$
Ag <sub>ТВ</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> газ	52	HNO <sub>3</sub> ж	-174
AgNO <sub>3</sub> ТВ	-124	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> газ	-86	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ж	-814
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ТВ	-979	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ж	+49	HCl газ	-92
BaO <sub>ТВ</sub>	-538	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ТВ	-2344	N <sub>2</sub> газ	0
BaSO <sub>4</sub> ТВ	-1458	CaH <sub>2</sub> ТВ	-175	NH <sub>3</sub> газ	-46,2
C <sub>ТВ</sub>	0	Ca(OH) <sub>2</sub> ТВ	-985	NO газ	+91
CH <sub>4</sub> газ	-74,8	Cl <sub>2</sub> газ	0	NH <sub>4</sub> Cl ТВ	-314
CO газ	-110,5	FeS <sub>ТВ</sub>	-101	O <sub>2</sub> газ	0
CO <sub>2</sub> газ	-393,5	H <sub>2</sub> газ	0	PCl <sub>3</sub> газ	-277
CS <sub>2</sub> ж	+88	H <sub>2</sub> O газ	-242	PCl <sub>5</sub> газ	-369
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> газ	+227	H <sub>2</sub> O ж	-286	SO <sub>2</sub> газ	-297

Рис. 19. Энтальпии образования  
как мера устойчивости соединений

Для некоторых веществ энтальпия образования — положительная величина. Это значит, что вещество термодинамически неустойчиво и для его образования из простых веществ необходимо затратить энергию. Такими веществами являются, например, этилен, ацетилен, бензол, оксиды азота (в частности, закись азота N<sub>2</sub>O). Для них же характерна высокая реакционная способность, которая для непредельных углеводородов объясняется свойствами двойной и тройной связи.



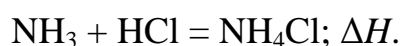
## 6.7. Следствие из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов по величинам энтальпий образования

На основании закона Гесса и выводов из него формулируют так называемое следствие из закона Гесса, согласно которому можно производить соответствующий расчет тепловых эффектов химических реакций по величинам энтальпий образования.

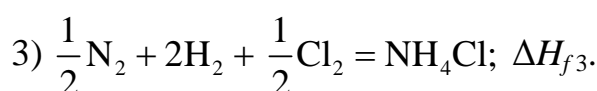
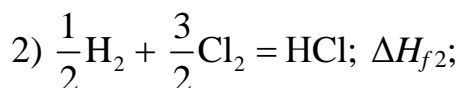
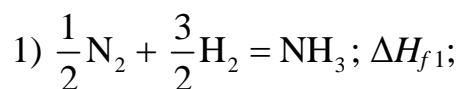
*Следствие из закона Гесса* состоит в том, что *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции*. Математически это выражается формулой

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_1^i (n_i \Delta H_{f, 298 i}^0)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \Delta H_{f, 298 i}^0)_{\text{исх}}.$$

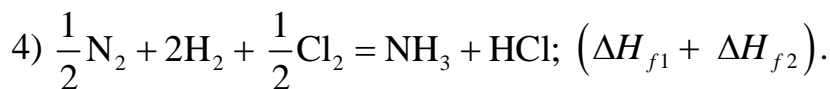
В качестве примера рассмотрим реакцию образования хлорида аммония из аммиака и хлористого водорода ([рис. 20](#)):



Запишем реакции образования для всех участвующих в ней веществ с указанием тепловых эффектов:



Если просуммировать реакции 1 и 2, получим реакцию



При вычитании термохимического уравнения 4 из термохимического уравнения 3 получаем уравнение



сопоставив которое с исходным уравнением получения хлорида аммония из  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , убеждаемся, что

$$\Delta H = \Delta H_{f3} - (\Delta H_{f1} + \Delta H_{f2})$$

в соответствии с рассматриваемым следствием из закона Гесса. Действительно, с учетом того, что  $\Delta H_{f1} = -46,2$  кДж (см. табл.),  $\Delta H_{f2} = -92,3$  кДж,  $\Delta H_{f3} = -315,4$  кДж, при расчете получаем

$$\Delta H = -315,4 - [-46,2 + (-92,3)] = -176,9 \text{ кДж.}$$

В исходном уравнении получения хлорида аммония все стехиометрические коэффициенты равны единице, поэтому множители  $n_i$  отсутствуют в расчете. В общем случае число моль веществ следует учитывать.

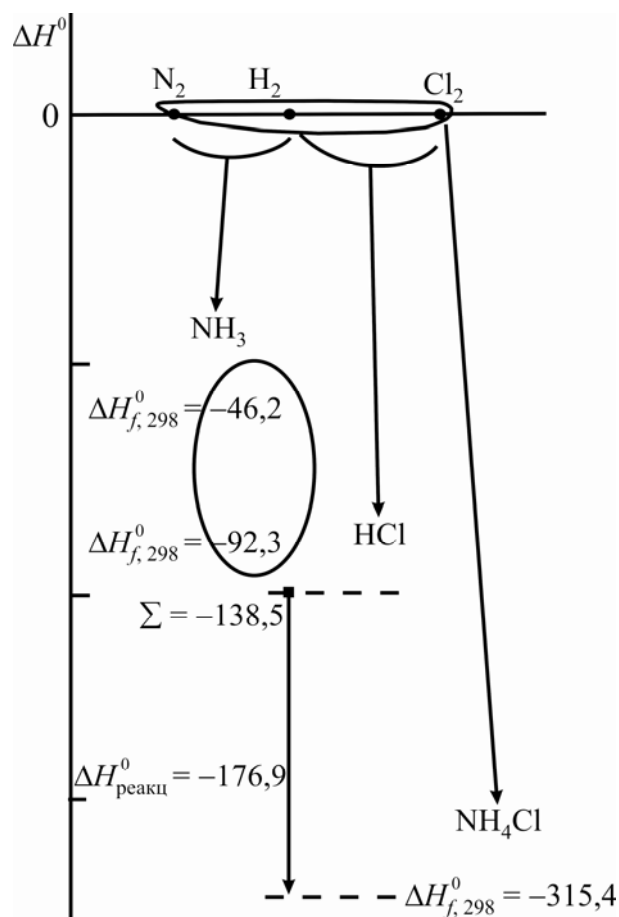


Рис. 20. Схема вычислений тепловых эффектов по первому следствию из закона Гесса

Энтальпии образования веществ редко определяются непосредственно из эксперимента. Для многих соединений, особенно органических, не удастся на практике осуществить реакцию образования и тем более измерить теплоты образования. В основном их рассчитывают из тепловых эффектов других реакций (сгорания, растворения и т. п.), используя закон Гесса.

## 6.8. Второй закон термодинамики. Термодинамическая вероятность и энтропия

**Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.** С точки зрения термодинамики все процессы делятся на самопроизвольные и несамопроизвольные. Первые осуществляются без затраты работы извне; напротив,

в результате их протекания работа может быть получена. Примеры таких процессов: передача теплоты от горячего тела к холодному, течение воды вниз, перемешивание газов. В ходе самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

Вторая группа процессов — несамопроизвольные. Они являются обратными по отношению к самопроизвольным. Например, смесь газов не может самопроизвольно разделиться на чистые вещества. Чтобы перекачать воду наверх или передать теплоту от холодной части системы к горячей, необходимо совершить работу над системой.

При изучении химических взаимодействий очень важно оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания при заданных условиях. Первый закон термодинамики такого критерия не дает. Тепловой эффект реакции не определяет направления процесса, самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции. Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах следует из **второго закона термодинамики**. Одна из его наиболее общих формулировок: *самопроизвольный переход теплоты возможен только от горячего тела к холодному*. Чтобы дать более конкретную формулировку второго закона, необходимо ввести понятие такой величины, как энтропия.

**Энтропия и термодинамическая вероятность.** Охарактеризовать состояние некоторого количества вещества, например газа, состоящего из большого числа молекул, можно двумя способами:

1) указать температуру, давление и другие параметры системы, охарактеризовав таким образом макросостояние системы;

2) указать координаты каждой молекулы  $x, y, z$  и скорости перемещения ее по всем трем направлениям  $v_x, v_y, v_z$  (т. е. вектор скорости молекулы) в данный момент времени, охарактеризовав микросостояние системы.

Однако молекулы газа находятся в состоянии непрерывного хаотического движения, поэтому положение и скорости молекул непрерывно изменяются, хотя параметры макросостояния остаются неизменными. Таким образом, каждому макросостоянию отвечает огромное число микросостояний.

Для иллюстрации этого явления рассмотрим пример с сосудом, разделенным перегородкой на две половины, в одной из которых находится газ, а другая пуста (рис. 21).

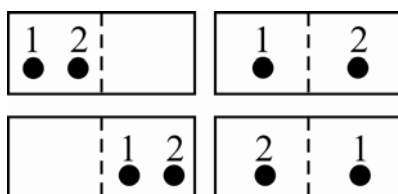


Рис. 21. Варианты распределения двух молекул

Если убрать перегородку,  $n$  молекул газа распределятся по всему объему; в одной половине окажется  $m$  молекул, а в другой — оставшиеся ( $n - m$ ), причем это может осуществиться различными способами. Очевидно, что чем

больше общее число частиц, тем больше вариантов распределения на  $m$  и  $(n - m)$ . Если частица только одна, есть два варианта распределения, для двух частиц существует три варианта, для трех — четыре варианта.

Но для того чтобы описать микросостояние, надо указать положение и скорость каждой молекулы. Поэтому в рассмотренных примерах следует приписать каждой молекуле свое имя или свой индивидуальный номер. Это один из принципов термодинамической статистики — принцип различимости тождественных частиц: молекулы обладают индивидуальностью, позволяющей отличать их друг от друга. Следовательно, перестановка местами хотя бы двух молекул приводит к переходу системы из одного микросостояния в другое.

Число микросостояний, с помощью которых может осуществиться данное макросостояние, называют **термодинамической вероятностью состояния системы** и обозначают  $W$  (диапазон ее значений  $1 \leq W < \infty$ ). Только в одном моле любого вещества содержится огромное количество молекул:  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ . Поэтому в реальных веществах термодинамическая вероятность для одного моля может достигать колоссальных значений:  $10^{100} \dots 10^{130}$ . Чтобы перейти к более удобным для восприятия и расчетов числам, используют не величину  $W$ , а ее логарифм  $\ln W$ . Очевидно, что значения  $W$  и  $\ln W$  зависят от количества рассматриваемого вещества, поэтому целесообразно относить эту величину к одному молю вещества. Таким образом, получаем некоторую характеристику системы, которая называется **энтропией**:

$$S = R \ln W.$$

Термодинамическая вероятность  $W$  является мерой беспорядка в системе, следовательно, и энтропия является мерой неупорядоченности, обусловленной хаотическим движением атомов и молекул. Размерность энтропии такая же, как и универсальной газовой постоянной — Дж/(моль · К). Энтропия — величина аддитивная, т. е. сумма энтропий отдельных частей системы равна энтропии самой системы в целом. Итак, энтропия является своеобразной мерой неупорядоченности состояния системы.

**Второй закон термодинамики.** Как следует из предыдущих рассуждений о вероятности различных макросостояний системы, процессы в природе протекают так, что система стремится перейти из состояния менее вероятного в более вероятное. Например, газ всегда стремится занять весь предоставленный ему объем не потому, что это равномерное распределение молекул газа является единственно возможным, а потому, что термодинамическая вероятность такого распределения неизмеримо выше термодинамической вероятности любых других распределений.

С использованием понятия энтропии можно дать следующую, более конкретную, формулировку второго закона термодинамики: *в изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы.* Таким образом, для самопроизвольных процессов должно выполняться условие

$$S_2 - S_1 = \Delta S > 0$$

или в общем случае

$$\Delta S \geq 0.$$

Второй закон термодинамики не может быть использован как критерий возможности протекания химических превращений. Второй закон применим только для изолированных систем, а это означает необходимость постоянства внутренней энергии и объема системы (т. е.  $\Delta U = 0$  и  $\Delta V = 0$ ), что почти никогда не соблюдается при протекании химических реакций.

**Зависимость энтропии от температуры.** С повышением температуры в пределах одного фазового состояния (твердого, жидкого или газообразного) энтропия вещества монотонно возрастает (рис. 22).

При протекании процессов фазовых переходов (из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное), которые являются изотермическими, энтропия возрастает скачкообразно, так как молекулы или атомы вещества получают дополнительную возможность к перемещению. В твердом состоянии молекулы и атомы закреплены в узлах кристаллической решетки и могут совершать только колебательные движения около места своего расположения. При переходе в жидкое состояние молекулы или атомы получают возможность перемещаться по всему объему жидкости, беспорядок в системе возрастает и энтропия увеличивается, хотя перемещения молекул ограничены необходимостью пройти через промежутки между близлежащими молекулами. В газах молекулы с высокой скоростью могут перемещаться по всему объему системы, лишь иногда испытывая соударения с другими молекулами, и термодинамическая вероятность, а значит, и энтропия для газообразного состояния значительно выше даже при одной и той же температуре — температуре кипения.

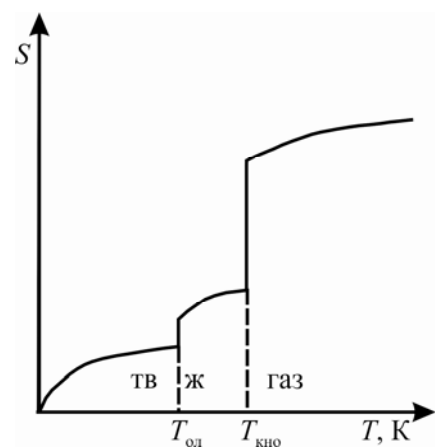


Рис. 22. Зависимость энтропии от температуры

## 6.9. Два фактора протекания химической реакции. Изобарно-изотермический потенциал

Движущей силой химического процесса является совместное действие двух факторов:

1) энтальпийного — выражает стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией и для этого выделить теплоту в окружающую среду (для изобарического процесса — уменьшить энтальпию, т. е.  $\Delta H < 0$ );

2) энтропийного — выражает стремление системы перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью и увеличить энтропию ( $\Delta S > 0$ ).

Математически совместное действие этих факторов выражается через величину изменения **изобарно-изотермического потенциала  $G$**  (используют также название **энергия Гиббса** — по имени ученого, который показал роль этой функции в термодинамике). Физический смысл изобарно-изотермического потенциала будет раскрыт далее, а пока примем формулу для расчета его изменения без вывода:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (20)$$

Условием самопроизвольного протекания химической реакции при определенной температуре является  $\Delta G < 0$ . Если при расчете получается, что  $\Delta G > 0$ , рассматриваемый процесс идет в обратную сторону. Если  $\Delta G = 0$ , это означает, что система находится в состоянии химического равновесия (скорости прямой и обратной реакций равны между собой).

Возможны следующие сочетания энтальпийного и энтропийного факторов:

1. Если одновременно  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то энтальпийный и энтропийный факторы действуют однонаправленно, согласованно способствуя протеканию реакции, и при расчете обязательно получается отрицательное значение  $\Delta G$ .

2. Если, например,  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то энтальпийный и энтропийный факторы действуют противонаправленно и возможность протекания реакции зависит от того, какой фактор действует сильнее.

Например, если реакция сопровождается значительным выделением теплоты, а уменьшение энтропии невелико, то  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  и энтальпийный фактор преобладает. Выделяющейся теплоты достаточно, чтобы перевести систему в более упорядоченное состояние;  $\Delta G < 0$  и реакция возможна. Если же тепловой эффект невелик и  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , то  $\Delta G > 0$ , реакция при данной температуре идти не может.

Энтропийный фактор в значительной мере зависит от температуры, причем повышение температуры усиливает действие этого фактора при любом знаке  $\Delta S$ , поскольку произведение  $T\Delta S$  становится еще более положительным или еще более отрицательным. Поэтому эндотермические реакции имеют смысл проводить при более высокой температуре (при условии, что  $\Delta S > 0$ ), чтобы получить такое значение  $T\Delta S$ , которое по абсолютной величине превзойдет  $\Delta H$ . Если же, как в рассматриваемом случае, для реакции  $\Delta S < 0$ , то увеличение температуры только помешает ее протеканию.

3. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то энтальпийный и энтропийный факторы действуют противонаправленно; возможность протекания реакции зависит от соотношения факторов.

Например, если реакция сопровождается значительным увеличением энтропии ( $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ), то стремление к возрастанию беспорядка системы компенсирует эндотермическую характеристику реакции. В результате расчета  $\Delta G < 0$ , т. е. реакция возможна за счет преобладания энтропийного фактора, способствующего ее протеканию. Если, наоборот, тепловой эффект по абсолютной величине большой, а увеличение энтропии невелико, то  $|\Delta H| > |T\Delta S|$

и в результате расчета  $\Delta G > 0$ ; реакция невозможна. Увеличение температуры будет способствовать протеканию реакции, так как усилит действие энтропийного фактора.

4. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то оба фактора согласованно препятствуют протеканию реакции, при расчете обязательно получается отрицательное значение  $\Delta G$ , реакция невозможна при любых условиях.

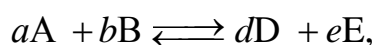
Если процесс протекает так, что  $\Delta H = 0$ , то его единственной движущей силой является рост энтропии, тогда  $\Delta G$  принимает отрицательное значение. Наоборот, при условии  $\Delta S = 0$  единственной движущей силой процесса является убыль энтальпии.

При низких температурах слагаемое  $T\Delta S$  мало и величина  $\Delta G$  будет определяться величиной и знаком  $\Delta H$ . Это означает, что при низких температурах самопроизвольно происходят преимущественно экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ). При высоких температурах слагаемое  $T\Delta S$  велико и величина  $\Delta G$  будет в значительной мере определяться величиной и знаком  $\Delta S$ . Следовательно, при высоких температурах самопроизвольно происходят преимущественно эндотермические реакции ( $\Delta H > 0$ ).

### **6.10. Константа равновесия гомогенной реакции и ее взаимосвязь с изобарно-изотермическим потенциалом**

Рассмотрим систему, в которой протекает гомогенная химическая реакция при условии, что  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , т. е. возможность и стремительность процесса определяются величиной изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ . Гомогенной называется реакция, все участники которой находятся в одном агрегатном состоянии. Это возможно или тогда, когда все участники реакции являются газами, или если реакция протекает в истинном растворе между растворенными веществами.

Рассмотрим общий случай некоторой обратимой реакции, описываемой уравнением



в котором прописными буквами А, В, D, Е обозначены различные виды молекул (реагентов и продуктов реакции), а строчными буквами  $a, b, d, e$  — числовые коэффициенты, показывающие, сколько молекул данного вещества участвует в реакции (так называемые стехиометрические коэффициенты).

Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не будет достигнуто состояние химического равновесия между реагирующими веществами. При этом установятся некоторые равновесные концентрации реагирующих веществ. Химическое равновесие является динамическим равновесием, при котором скорости прямой и обратной реакции равны друг другу. Состояние химического равновесия определяется двумя признаками:

1) состав системы, находящейся в состоянии равновесия, при постоянных внешних условиях с течением времени не изменяется;



2) если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она возвратится к прежнему состоянию.

Из курса общей химии (раздел «Химическая кинетика и равновесие») известен кинетический вывод константы равновесия химической реакции. Согласно закону действия масс, при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам при формулах этих веществ. Для вышеприведенной реакции скорость прямой реакции равна

$$v_1 = kC_A^a C_B^b \text{ или } v_1 = k_1 [A]^a [B]^b,$$

а скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2 [D]^d [E]^e.$$

При достижении химического равновесия и равенстве скоростей

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [D]^d [E]^e$$

константа равновесия будет выражаться следующей формулой:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}.$$

Таким образом, **константа равновесия химической реакции** — физическая величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции перед формулами этих веществ.

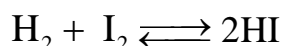
Итак, равновесные концентрации всех реагирующих веществ взаимосвязаны, и изменение давления (концентрации) одного из них приводит к изменению давления (концентрации) других участников реакции. В результате возникает процесс, который протекает до установления нового равновесия, которое, однако, характеризуется той же константой равновесия (при постоянной температуре).

По величине константы равновесия можно судить о том, в какую сторону и насколько интенсивно протекает реакция. При  $K \gg 1$  протекает преимущественно прямая реакция; говорят, что равновесие «сдвинуто вправо». Имеет место полное или почти полное вступление в реакцию веществ, записанных в левой части уравнения. Для реакций, которые представляются нам необратимыми,  $K$  составляет  $10^{15} \dots 10^{20}$  и более.

При  $K \ll 1$  степень превращения исходных веществ в продукты реакции очень мала; реакция фактически идет в обратную сторону; говорят, что равновесие «сдвинуто влево».

Если значение величины  $K$  не сильно отличается от единицы, то реакция останавливается в «среднем положении», когда в реакционной смеси

присутствуют и исходные вещества, и продукты, причем в концентрациях, отличающихся не более, чем на один-два порядка. Например, реакция взаимодействия йода и водорода



характеризуется величиной  $K \approx 50$ . При  $350^\circ\text{C}$ , независимо от того, справа или слева начался процесс, разложение HI на исходные водород и йод или, наоборот, соединение молекул водорода и йода, останавливается, начиная с момента, когда содержание HI достигает приблизительно 80 %.

Константы равновесия связаны с термодинамическими потенциалами. Можно показать, что изменение изобарно-изотермического потенциала связано с константой равновесия:

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

Логарифмическую запись изотермы Вант-Гоффа удобно использовать при переходе от константы равновесия к термодинамическому потенциалу. При необходимости рассчитать константу по величине  $\Delta G$  или  $\Delta F$  используют экспоненциальную форму

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}.$$

Итак, термодинамический потенциал и константа равновесия согласованно характеризуют возможность протекания химической реакции. Если  $K > 1$ , то  $\Delta G < 0$ , возможно протекание реакции в прямом направлении. Чем больше  $K$ , тем более отрицательно значение  $\Delta G$  и тем интенсивней идет реакция, тем больше состояние системы отличается от равновесного. При  $K < 1$  реакция фактически идет в обратную сторону,  $\Delta G > 0$ . Равенство  $K = 1$  соответствует  $\Delta G = 0$ , реакция находится в состоянии равновесия.

## 7. РАСТВОРЫ

### 7.1. Произведение растворимости. Вычисление концентраций ионов, входящих в состав малорастворимого электролита

Возьмем какую-либо трудно растворимую соль, например  $\text{AgCl}$ , и приведем ее в соприкосновение с водой. При этом ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , испытывая притяжение со стороны близлежащих диполей воды, будут постепенно отрываться от поверхности кристаллов и в виде гидратированных ионов переходить в раствор, т. е. происходит процесс растворения. Наряду с этим происходит и противоположный процесс — осаждения ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из раствора. Гидратированные ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , сталкиваясь при своем движении с поверхностью кристаллов  $\text{AgCl}$ , испытывают притяжение со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решетки. Они, в некоторых случаях, дегидратируются (теряют диполи воды) и осаждаются на поверхности кристалла. Протекание взаимно противоположных процессов (растворения и осаждения) приводит к состоянию динамического равновесия, при котором в единицу времени ровно столько ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  покидает поверхность твердой фазы, сколько их осаждается на поверхности этой фазы из раствора. При наступлении равновесия дальнейшее накопление ионов в растворе, как и их осаждение из раствора, прекращается и получается насыщенный раствор соли. Следовательно, **насыщенным раствором** называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с твердой фазой (осадком).

Напишем выражения для скоростей растворения  $v_1$  и осаждения  $v_2$ . Скорость  $v_1$  (т. е. количество ионов, отдаваемых в раствор единицей поверхности твердой фазы в единицу времени) пропорциональна числу ионов, находящихся на единице поверхности. Это число не изменяется с течением времени, поэтому скорость растворения можно считать постоянной при неизменной температуре:

$$v_1 = K_1. \quad (21)$$

Скорость  $v_2$  (процесса осаждения ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  на поверхности кристаллов) зависит от числа столкновений этих ионов в единицу времени с единицей поверхности. Если бы в растворе не существовало межмолекулярных сил, уменьшающих скорость движения ионов, а значит, и число их столкновений

с твердой фазой, то число этих столкновений было бы пропорционально концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе. Чтобы учесть действие межионных сил, надо в выражении для скорости процесса по закону действия масс концентрации ионов заменить их активностями:

$$v_2 = K_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}, \quad (22)$$

где  $K_2$  — коэффициент пропорциональности, т. е. величина постоянная при данной температуре.

Поскольку при равновесии скорости растворения и осаждения одинаковы, то равны и правые части формул (21) и (22), следовательно:

$$K_1 = K_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-},$$

откуда можно выразить:

$$a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \frac{K_1}{K_2} = \text{ПР}_{\text{AgCl}}.$$

Таким образом, произведение активностей ионов данного малорастворимого электролита в насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре. Эта константа характеризует способность вещества растворяться и называется **произведением растворимости**, обозначают ее ПР.

Если в уравнении диссоциации электролита коэффициенты, стоящие при отдельных ионах, не равны единице, то значения активностей ионов входят в выражение произведения растворимости в степенях, равных соответствующим коэффициентам:



$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

или



$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

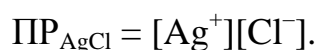
Так как активности ионов равны их концентрациям, умноженным на коэффициент активности  $f$  для соответствующего иона, то выражение  $\text{ПР}_{\text{AgCl}}$  можно записать в следующем виде:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-].$$

Поскольку  $\text{AgCl}$  — очень мало растворимое вещество, то концентрация его ионов в насыщенном растворе также очень мала, а межионные силы практически не играют роли. Поэтому без заметной погрешности коэффициенты активности можно принять равными единице:

$$f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 1.$$

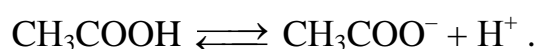
При этом получим приближенное уравнение, которое вполне удовлетворительно можно использовать в практических расчетах:



## 7.2. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда

**Электролитами** называются вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы — заряженные частицы (положительные — катионы, отрицательные — анионы). Процесс распада растворенного вещества на ионы является самопроизвольным и называется **электролитической диссоциацией**. Диссоциация количественно характеризуется величиной **степени диссоциации  $\alpha$** , которая представляет собой отношение числа диссоциированных молекул к их общему числу молекул в растворе. По величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые электролиты ( $\alpha \leq 0,05$ ) и сильные электролиты ( $\alpha \geq 0,5$ ). Степень диссоциации также удобно выражать в процентах (соответственно 5 % и 50 %).

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации является обратимым процессом, так как ионы противоположных знаков, встречаясь в растворе, могут снова соединяться в молекулы. Например, для уксусной кислоты процесс диссоциации представляется уравнением



Как и во всяком обратимом процессе, при диссоциации устанавливается равновесие, характеризуемое константой равновесия, в данном случае называемой **константой диссоциации**:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

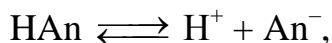
Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры и, по определению, не зависит от концентрации. Значения  $K_d$  для электролитов приводятся в справочниках. В табл. 3 даны характеристики для некоторых слабых электролитов.

Таблица 3

*Константы диссоциации слабых электролитов при температуре 25 °С*

Вещество	Формула	$K_d$
Азотистая кислота	$HNO_2$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	$CH_3COOH$	$1,754 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота	$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид аммония	$NH_4OH$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	$H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-16}$

В общем случае для бинарного электролита, например одноосновной кислоты, формулу которой можно условно записать HAn, процесс диссоциации на ионы происходит по уравнению



и выражение для константы диссоциации записывается следующим образом:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}, \quad (23)$$

где  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{An}^-]$  и  $[\text{HAn}]$  — равновесные концентрации катионов, анионов и недиссоциированных молекул кислоты. Если учесть, что для бинарного электролита

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-],$$

и принять, что исходная концентрация кислоты была равной величине  $C$ , то при степени диссоциации, равной  $\alpha$ , равновесные концентрации могут быть выражены следующим образом:

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C;$$

$$[\text{HAn}] = (1 - \alpha)C.$$

После подстановки этих величин в выражение (23) получим:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Таким образом,

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (24)$$

Уравнение (24) известно как *закон разведения Оствальда*. Из него следует, что *при увеличении концентрации степень диссоциации уменьшается*.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, т. е.  $\alpha \ll 1$ , поэтому ее величиной в знаменателе можно пренебречь. При этом выражение для закона разведения упрощается:

$$K_d = \alpha C^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}, \quad (25)$$

и

$$K_d = \frac{\alpha^2}{V}, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{K_d V}. \quad (26)$$

### 7.3. Ионная атмосфера. Межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов

В растворах сильных электролитов, вследствие их полной диссоциации, велика концентрация ионов. Поэтому свойства таких растворов существенно зависят от степени взаимодействия присутствующих в них ионов (в отличие от растворов слабых электролитов, где концентрация ионов мала, расстояния между ними велики и взаимодействие ионов друг с другом незначительно). Катионы и анионы испытывают взаимное притяжение, а ионы с зарядами одинакового знака отталкиваются друг от друга. Таким образом, каждый ион окружен преимущественно противоположно заряженными ионами, располагающимися в виде сферы, которая называется **ионной атмосферой** (рис. 23).

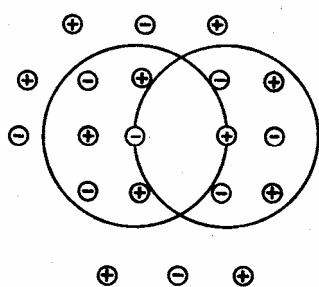


Рис. 23. Образование ионной атмосферы

Поскольку все ионы в растворе равноправны, каждый из них является одновременно центральным атомом и входит в состав ионной атмосферы другого иона. За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера постоянно разрушается и образуется вновь из других ионов.

Если к электродам, между которыми помещен раствор сильного электролита, приложить разность потенциалов, то ионы под влиянием электрического поля начнут двигаться к соответствующим электродам. В связи с наличием ионной атмосферы вокруг центрального иона при его движении возникают эффекты торможения.

Рассматривают два эффекта торможения: электрофоретический и релаксационный. *Электрофоретический эффект*\* связан с тем, что в электрическом поле центральный ион стремится двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера, заряженная противоположно, — в другую, вследствие чего направленное движение иона замедляется. *Релаксационный эффект* обусловлен асимметрией ионной атмосферы, которая возникает при движении иона в электрическом поле. В отсутствие электрического поля ионная атмосфера симметрична. В электрическом поле эта симметрия нарушается, так как при движении иона плотность ионной атмосферы впереди и позади иона неодинакова. Взаимодействие центрального иона с основной частью ионной атмосферы позади него оказывает тормозящее воздействие на движение иона. Для разрушения ионной атмосферы и образования новой необходимо время, которое называется временем релаксации.

\* Электрофорез (от *электро-* и греч. *phoresis* — несение, перенесение) — движение частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде, под действием внешнего электрического поля



Влияние эффектов торможения увеличивается с ростом концентрации раствора электролита, поскольку плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее радиус уменьшается; следовательно, увеличивается энергия взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

В результате действия указанных эффектов способность раствора сильного электролита проводить электрический ток оказывается меньше теоретически вычисленной в предположении, что  $\alpha = 1$ . Это уменьшение воспринимается как результат неполной диссоциации электролита, хотя в растворах сильных электролитов вообще отсутствуют молекулы растворенного вещества и вещество полностью находится в диссоциированном состоянии. Поэтому говорят о **кажущейся степени диссоциации** сильного электролита, которая, например, для растворов KCl концентраций 0,01 н., 0,1 н. и 1 н. равна соответственно 94,2, 86,2 и 75,6 % или, что более правильно, эти величины принимают как **коэффициент электропроводности**, характеризующий силы межионного взаимодействия в растворе.

## 8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

### 8.1. Дисперсные системы: общие положения и виды классификации

**Дисперсные системы** — это двухфазные или, в общем случае, многофазные гетерогенные системы, в которых хотя бы одна из фаз представлена очень малыми частицами, размеры которых, однако, превосходят молекулярные.

**Фаза** — гомогенная часть гетерогенной системы, обладающая одинаковым химическим составом, физическими и термодинамическими свойствами во всем своем объеме и отделенная от других частей системы поверхностью раздела (например, лед в сосуде с водой и пары воды над ними).

Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Дисперсная фаза — это та фаза дисперсной системы, которая раздроблена до мельчайших частиц.

**Дисперсионная среда** — это фаза, в которой распределено раздробленное вещество.

Степень раздробленности вещества дисперсной фазы характеризуется величиной дисперсности  $D$ , обратной линейному размеру частиц:

$$D = \frac{1}{l},$$

где  $l$  — длина ребра куба или диаметр частицы.

Дисперсные системы по определению гетерогенные, следовательно, имеют поверхность раздела. Поскольку степень измельчения дисперсной фазы велика, то имеет место значительное увеличение поверхности раздела. Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем больше поверхность раздела, приходящаяся на единицу объема твердой фазы. Это подтверждается сопоставлением формул для объема и поверхности, например, куба:

$$S = 6l^2 \text{ и } V = l^3$$

или шара:

$$S = 4\pi R^2 \text{ и } V = 4/3 (\pi R^3),$$

т. е. в обоих случаях отношение  $S / V$  обратно пропорционально величине  $l$  или  $R$ :

$$\frac{S}{V} \sim \frac{1}{l}.$$

Таким образом, вводится понятие об удельной поверхности  $S_{уд}$ :

$$S_{уд} = \frac{S}{V},$$

где  $S$  — общая поверхность между фазами;  $V$  — суммарный объем всех частиц дисперсной фазы. Удельная поверхность также может служить количественной мерой дисперсности вещества.

Многообразие свойств дисперсных систем приводит к нескольким видам их классификации.

По размерам частиц. В зависимости от размера частиц дисперсной фазы различают следующие виды дисперсных систем:

1) грубодисперсные — более  $10^{-5}$  м; они наиболее распространены; примеры — строительные материалы (песок, щебень, бетон), продукты питания (крупы, сахарный песок);

2) средней степени дисперсности —  $10^{-7} \dots 10^{-5}$  м; это различные суспензии, эмульсии, пены, порошки;

3) коллоидной степени дисперсности —  $10^{-9} \dots 10^{-7}$  м; наиболее высокодисперсные системы, они занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно-дисперсными системами) и среднедисперсными системами; примеры — золи: твердые золи, лиозоли, аэрозоли.

Более мелкие частицы с размерами порядка  $10^{-9}$  м — это молекулы и ионы, которые, находясь в растворе, не создают отдельную фазу. Поэтому системы с частицами меньше  $10^{-9}$  м являются гомогенными, не имеющие поверхности раздела, и представляют **истинные растворы**.

Частицы систем грубой и средней степени дисперсности различимы визуально. Если они распределены в жидкости или газе, то постепенно оседают или всплывают. Такие системы называют **взвесями**. Взвеси могут существовать в виде **суспензий** или **эмульсий**. В первом случае твердое вещество взвешено в жидкости (мел в воде), во втором — жидкое вещество в жидкости (органическое жидкое вещество в воде, например частицы жира в молоке).

Примерами систем средней дисперсности являются думы и туманы в воздухе, взвеси глины и песка в воде.

В коллоидных системах дисперсная фаза ввиду малых размеров визуально неразличима при любом увеличении. Тем не менее размеры частиц дисперсной фазы значительно превышают молекулярные. Дисперсная фаза не растворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела; таким образом, коллоидные системы являются гетерогенными системами в отличие от истинных растворов, которые являются гомогенными, однородными. Если в жидкой дисперсионной среде дисперсная фаза — твердое вещество в жидкой дисперсионной среде, коллоидная система называется **золем**; если дисперсная фаза также является жидкостью, система называется **эмульсией**.

По агрегатному состоянию фаз. Три возможных агрегатных состояния фаз — твердое, жидкое и газообразное — позволяют иметь девять типов дисперсных систем (табл. 4).

Таблица 4

*Типы дисперсных систем*

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
	Т	Ж	Г
Т	Твердые коллоидные растворы (горные породы, строительные материалы, замороженное масло, сплавы, пластмассы)	Золи (высокодисперсные), суспензии, пасты (грубодисперсные)	Пыль, дым, мука, порошки, аэрозоли
Ж	Капиллярные системы (почва, живые клетки, адсорбенты, сыр, фрукты, овощи)	Эмульсии (молоко, масло, нефть, кремы, латекс, майонез)	Туман, облака, выхлопные газы, аэрозоли
Г	Пористые тела (адсорбенты, уголь, пемза, хлеб, пенобетон, пенопласт)	Пены, газовые эмульсии	Гомогенные системы (поверхности раздела нет, дисперсная система не образуется)

Кроме простых дисперсных систем, могут быть и сложные, содержащие две, три и более дисперсных фаз или дисперсионных сред. Например, известно, что смог — это туман с дымом (англ. smog = smoke + fog), т. е. такая система содержит две дисперсные фазы (жидкую и твердую) в воздушной дисперсионной среде.

По характеру межфазного взаимодействия. Ранее рассматривалось понятие электроотрицательности. Эта величина характеризует способность атомов различных элементов отдавать свои электроны и принимать чужие. Наиболее электроотрицательные элементы — неметаллы фтор, кислород, азот — активно принимают электроны; наименее электроотрицательные элементы — металлы — только отдают электроны. В соответствии с электроотрицательностями элементов, соединенных химической связью, происходит сдвиг электронной пары, обеспечивающей данную связь, к более электроотрицательному элементу. Этот сдвиг оценивается как полярность связи. Например, связь между одинаковыми атомами (в молекулах  $N_2$ ,  $O_2$ ) не имеет сдвига и является неполярной. Атомы углерода и водорода различаются по электроотрицательности незначительно, связь между ними слабо поляризована, и углеводороды (пропан, гексан, октан, декан, бензол) являются малополярными веществами. Но если в молекуле органического соединения содержится атом сильно электроотрицательного элемента (хлор, азот, кислород), то наблюдается сдвиг электронной плотности к нему от соседнего с ним атома углерода ( $C \rightarrow O$ ,  $C \rightarrow Cl$ ,  $C \rightarrow N$ ). В таком случае связь сильно поляризована, и говорят, что молекула вещества и само вещество полярны

(полярной может быть не молекула в целом, а только ее часть, при том что другая часть может быть неполярной).

Вещества взаимодействуют в соответствии с принципом «подобное растворяется в подобном», т. е. полярные вещества хорошо растворяются в полярных жидкостях (соль в воде), а неполярные — в неполярных (масло в бензине). Следовательно, взаимодействие (притяжение) веществ, сходных по природе, весьма значительно, а взаимодействие веществ, различных по природе, т. е. полярных с неполярными — незначительно.

По данной классификации все системы делятся на два вида:

1) лиофильные (греч. «лио» — «жидкость»), если дисперсионной средой является вода, то используется термин «гидрофильные»; они образуются в случае сильного взаимодействия (притяжения) дисперсной фазы и дисперсионной среды;

2) лиофобные, если дисперсионной средой является вода, то используется термин «гидрофобные»; образуются в случае слабого взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Значительное взаимодействие фаз в лиофильных системах приводит к образованию устойчивых сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы; это предотвращает слипание частиц дисперсной фазы, делает систему термодинамически устойчивой (см. далее о факторах устойчивости [п. 8.2](#)). В лиофобных системах, где контактируют вещества различной природы, связи на границе раздела некомпенсированны и имеется большой избыток свободной поверхностной энергии. Такие системы термодинамически неустойчивы и требуют дополнительной стабилизации. Именно такой тип систем является наиболее распространенным.

По кинетическим свойствам дисперсной фазы и дисперсной среды различают системы:

1) свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно передвигаться, так как дисперсионная среда является жидкой или газообразной;

2) связнодисперсные, в которых дисперсионная среда твердая и дисперсная фаза неподвижна.

## 8.2. Факторы устойчивости дисперсных систем

Под **устойчивостью** вообще понимается постоянство во времени свойств системы, которые характеризуются степенью дисперсности системы и распределением в ней частиц по размерам.

Возможность длительного существования дисперсных систем обеспечивается двумя видами устойчивости — седиментационной и агрегативной.

**Седиментационная (кинетическая) устойчивость** — это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментации). Этот вид устойчивости зависит от размеров частиц в системе, поскольку определяется соотношением сил диффузии

и сил тяжести в системе. Грубодисперсные системы являются седиментационно неустойчивыми, так как в них силы тяжести велики по сравнению с силами диффузии и процесс осаждения происходит более или менее быстро. Для высокодисперсных систем силы диффузии преобладают над силами тяжести, что обеспечивает равномерное распределение частиц по всему объему длительное время и, следовательно, устойчивость к седиментации.

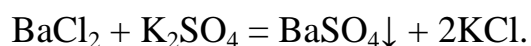
**Агрегативная устойчивость** — это способность системы противодействовать укрупнению частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость определяется прежде всего тем, насколько различны по своей природе вещества, образующие фазы системы. Чем более лиофобной является система, тем больше стремление частиц, находящихся в чужеродной дисперсионной среде, к агрегированию и последующему выделению в виде обычной фазы (в виде осадка, газа, слоя несмешивающейся жидкости).

Для большинства агрегативно неустойчивых дисперсных систем возможна, тем не менее, их устойчивость в течение достаточно долгого времени, если в таких системах действуют факторы устойчивости, способствующие их стабилизации. Укажем три основных фактора устойчивости дисперсных систем: электростатический, структурно-механический и адсорбционно-сольватный.

*Электростатический фактор* обеспечивается присутствием электролита-стабилизатора. В этом случае на поверхности частиц дисперсной фазы происходит адсорбция ионов, приводящая к образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Наружный слой ДЭС содержит одноименно заряженные ионы, поэтому при сближении частиц дисперсной фазы происходит их взаимное отталкивание. Электростатический фактор характерен для систем с полярными дисперсионными средами, особенно в водных растворах, создающими условия для диссоциации.

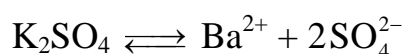
Согласно мицеллярной теории, дисперсная фаза в системах коллоидной степени дисперсности представлена в виде мицелл. В случае, когда электростатический фактор является основным для стабилизации данной системы, мицелла рассматривается как агрегат молекул и ионов, состоящий из ядра и ДЭС. На поверхности ядра концентрируется электрический заряд определенного знака — либо положительного, либо отрицательного. Причиной возникновения заряда является процесс адсорбции ионов того или иного знака на поверхности частиц, происходящий в соответствии с **правилом Пескова — Фаянса**: *на поверхности ядра мицеллы адсорбируются из раствора преимущественно те ионы, которые входят в кристаллическую решетку ядра и содержатся в растворе в избытке.*

В качестве примера получения золя, образования и строения его мицеллы рассмотрим реакцию двойного обмена:



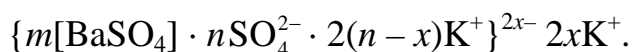
Если одно из веществ взято в избытке, оно будет выполнять роль стабилизатора. Другое вещество будет в недостатке, что предотвращает рост

зародышей коллоидных частиц до крупных размеров. Молекулы  $\text{BaSO}_4$ , конденсируясь, образуют ядро мицеллы  $m[\text{BaSO}_4]$  ( $m$  — число молекул сульфата бария). При избытке, например  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , он будет являться стабилизатором. Образовавшиеся в результате диссоциации



сульфат-ионы, в соответствии с правилом Пескова — Фаянса, будут адсорбироваться, как родственные и находящиеся в растворе в избытке, на поверхности ядра (рис. 24). Эти ионы плотно прилегают к ядру и называются **потенциалопределяющими**. Они определяют знак заряда на поверхности твердых частиц — **гранул**. Отрицательно заряженные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  притягивают из раствора часть находящихся в избытке ионов  $\text{K}^+$ , образующих слой противоионов  $2(n-x)\text{K}^+$  в адсорбционном слое.

Ядро  $m[\text{BaSO}_4]$  и адсорбционный слой, куда входят ионы  $n\text{SO}_4^{2-}$  и противоионы  $2(n-x)\text{K}^+$ , образуют гранулу, несущую отрицательный заряд, так как ионов  $n\text{SO}_4^{2-}$  больше, чем  $2(n-x)\text{K}^+$ , на число  $2x$ . Другая часть противоионов  $2x\text{K}^+$  образуют диффузный слой в составе ДЭС, окружающего ядро мицеллы. Формула золя сульфата бария:



Хотя сами мицеллы электронейтральны, наличие одноименного заряда у всех частиц данного золя является важным фактором его устойчивости. При сближении частиц происходит взаимное отталкивание одноименно заряженных диффузных слоев, что предотвращает их слипание с дальнейшим укрупнением и выпадением осадка.

*Структурно-механический фактор* обеспечивается добавлением в систему в качестве стабилизаторов полимеров и длинноцепочечных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Строение и свойства таких веществ подробно описаны далее. При их адсорбции на поверхности частиц образуются механически прочные адсорбционные слои, которые препятствуют слипанию частиц при сближении. Благодаря переплетению полимерных цепей или цепей молекул ПАВ достигаются высокие прочностные характеристики таких слоев.

*Адсорбционно-сольватный фактор* появляется в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы с растворителем, который является дисперсионной средой. На поверхности частиц возникают сольватные слои, которые при их сближении препятствуют коагуляции. Механические свойства этих

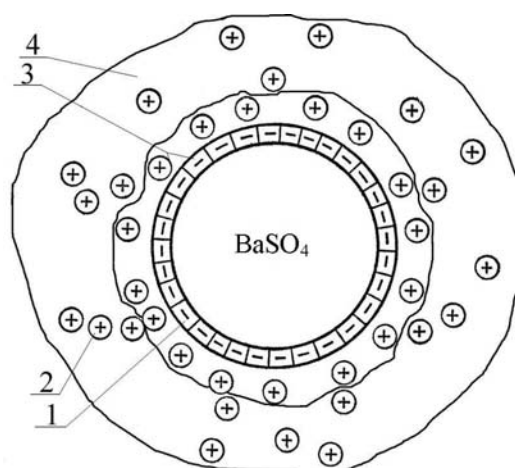


Рис. 24. Строение мицеллы золя йодида серебра: 1 — ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 2 — ионы  $\text{K}^+$ ; 3 — адсорбционный слой; 4 — диффузный слой

слоев в очень тонких пленках изменяются и приобретают свойства, присущие твердому телу. Этот фактор проявляется в основном в лиофильных системах, а для дисперсных систем, в которых частицы имеют лиофобную поверхность, образование сольватных слоев нехарактерно. Таким образом, для действительно лиофильной системы нет необходимости в добавлении какого-либо стабилизатора.

Однако действительно лиофильные дисперсные системы встречаются достаточно редко, так как в самом их названии содержится противоречие: если твердая фаза действительно «любит растворитель», почему частицы в нем просто не растворяются, а представляют отдельную нерастворимую фазу? Поэтому в подавляющем числе дисперсных систем материал дисперсной фазы является лиофобным. Чтобы стабилизировать такую систему, надо превратить поверхность частиц в лиофильную. Для этого применяют в качестве стабилизаторов ПАВ, адсорбция которых на поверхности частиц приводит к изоляции лиофобного материала от растворителя, при этом к растворителю оказываются обращены те фрагменты молекул ПАВ, которые близки по природе к растворителю. Это и есть лиофилизация поверхности частиц системы. В результате снижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз и начинает работать адсорбционно-сольватный фактор устойчивости.



## 9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 9.1. Явление поверхностного натяжения

#### Поверхностный слой жидкости и силы, действующие на молекулы.

Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава, например с воздухом, паром, другой жидкостью или твердым телом. На этой поверхности существует некоторый поверхностный слой, толщина которого составляет всего лишь несколько молекул. Свойства вещества в этом слое отличаются от свойств в глубине фазы.

При объяснении природы возникновения поверхностного натяжения важно то, что энергетическое состояние молекулы на поверхности отличается от состояния в глубине фазы. Рассмотрим межмолекулярные взаимодействия для молекулы, находящейся на границе жидкости с собственным паром или воздухом, и для молекулы в глубине жидкости (рис. 25).

На молекулу в глубине жидкости силы притяжения соседних молекул действуют равномерно со всех сторон. Поэтому для нее межмолекулярные силы скомпенсированы и их равнодействующая равна нулю.

Молекула на поверхности испытывает притяжение преимущественно со стороны только одной фазы — жидкой, поскольку молекулы, находящиеся в газовой фазе (будь то молекулы испаренной жидкости или молекулы газов, содержащихся в воздухе), удалены друг от друга и от поверхности на большие расстояния, из-за чего межмолекулярное взаимодействие между ними (силы Ван-дер-Ваальса) очень мало. Вследствие преимущественного притяжения со стороны жидкой фазы равнодействующая  $R$  межмолекулярных сил не равна нулю и направлена вглубь жидкости нормально (т. е. перпендикулярно) поверхности. Это приводит к тому, что поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь.

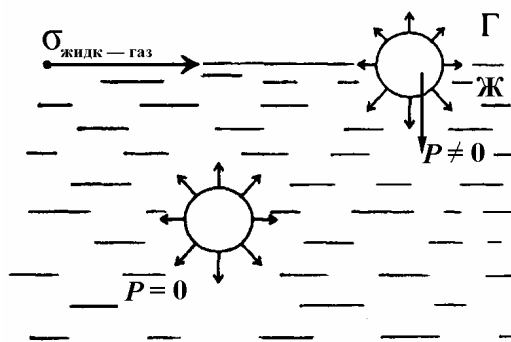


Рис. 25. Схема действия межмолекулярных сил на молекулы в глубине жидкости и в поверхностном слое

Таким образом, можно дать следующее определение: **поверхностное натяжение** — это явление молекулярного давления на жидкость, вызванное притяжением молекул поверхностного слоя к молекулам внутри жидкости.

Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия между «своими» и «чужими» молекулами, тем больше внутреннее давление. Для жидкостей на границе с воздухом давление очень велико, например для воды оно составляет 14 800 атм.

**Поверхностное натяжение как механическая (силовая) характеристика.** Равнодействующая сил, действующих на молекулу в поверхностном слое, создает давление на поверхность, но не является той силой, которая уменьшает площадь поверхности. В действительности сила поверхностного натяжения, которая уменьшает, стягивает поверхность, направлена тангенциально, т. е. по касательной к поверхности жидкости (рис. 26). Уход молекул с поверхности приводит к перемещению молекул в соседних областях поверхностного слоя, которые как будто стремятся занять освободившееся место. Это можно сравнить с течением движением воды в речном русле перед водопадом: даже если рельеф не имеет наклона, поток движется, чтобы занять место воды, падающей с обрыва.

Чтобы количественно оценить силу поверхностного натяжения, приведем из курса физики опыт с мыльной пленкой, образованной на прямоугольной рамке, причем одна из сторон рамки подвижна (рис. 27). В отсутствие внешней силы вдоль поверхности жидкости действует сила, которая сокращает до минимума площадь поверхности пленки и смещает подвижную сторону влево на расстояние  $\Delta x$ . Это и есть сила поверхностного натяжения  $F_{\text{пов}}$ . Чтобы ей противодействовать и удержать на месте подвижную сторону, нужна внешняя сила  $F_0^*$ , тем бóльшая, чем длиннее подвижная сторона. Поэтому

$$F_{\text{пов}} = \sigma l,$$

где  $l$  — длина границы поверхностного слоя.

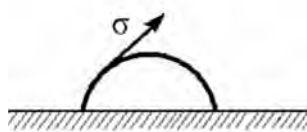


Рис. 26. Направление силы поверхностного натяжения

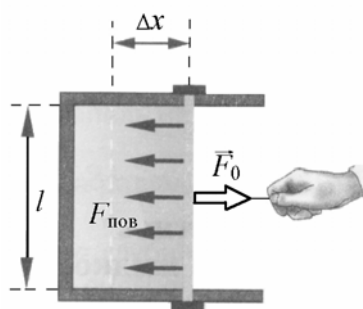


Рис. 27. Опыт с мыльной пленкой

Соответственно, поверхностное натяжение выражается формулой  $\sigma = F_{\text{пов}} / l$  и имеет размерность Н/м<sup>2</sup>.

---

\* В строгом выводе формулы, связывающей  $F_{\text{пов}}$  и  $\sigma$ , рассматриваются две силы, каждая из которых действует на своей стороне пленки.

Таким образом, наряду с определением поверхностного натяжения как давления, можно сформулировать, что **поверхностное натяжение** — это сила, действующая на единицу длины контура поверхности и стремящаяся сократить поверхность раздела до минимума при заданных объемах фаз.

**Поверхностное натяжение как характеристика энергии и работы.** Как видно из схемы на рис. 25, молекулы на поверхности не полностью реализуют свою способность к взаимодействию и обладают избытком энергии по сравнению с молекулами в глубине фазы. Этот избыток энергии носит название **поверхностной энергии**. Чтобы пояснить это понятие, представим каплю жидкости, которая, как хорошо известно из повседневного опыта, имеет форму, близкую к сферической. Капли жидкости в отсутствие силы тяжести (например, капли дождя, которые, если пренебречь трением о воздух, находятся в свободном падении) принимают почти идеальную шарообразную форму. Это не случайно: каждая молекула, находящаяся на поверхности, с огромной силой притягивается в направлении центра капли и, если есть возможность, уходит вглубь фазы. Такой уход продолжается до тех пор, пока для всех молекул, которые не успели уйти с поверхности и остаются на границе раздела, втягивающая сила окажется равной, а это произойдет, когда молекулы окажутся на одинаковом расстоянии от центра капли, т. е. в точках пространства, в совокупности образующих некоторую сферу.

Таким образом, действие сил, стремящихся втянуть молекулы на поверхности жидкости внутрь, приводит к сокращению поверхности жидкости. Стремление капли к сферической форме становится понятно, если учесть, что из всех объемных геометрических фигур наименьшую поверхность при равном объеме фигур имеет шар. Как известно, любая система стремится перейти в состояние, в котором ее потенциальная энергия является минимальной (шарик скатывается вниз по наклонной плоскости, вода стекает в сторону понижения рельефа и т. п.). В случае поверхностной энергии действует тот же принцип: капля жидкости стремится принять такую форму, чтобы ее поверхность была минимальной и прийти в состояние, когда значение поверхностной энергии будет наименьшим.

Итак, **поверхностная энергия  $E_{\text{пов}}$**  — это потенциальная энергия молекул поверхностного слоя. Очевидно, что ее значение тем больше, чем больше площадь поверхности  $S$ , т. е. они связаны пропорциональной зависимостью

$$E_{\text{пов}} = \sigma S,$$

в которой роль коэффициента играет величина поверхностного натяжения.

Тогда при рассмотрении поверхностного натяжения как энергетической характеристики можно дать следующее определение: **поверхностное натяжение** — это поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности (удельная поверхностная энергия). Величина поверхностного натяжения при таком рассмотрении рассчитывается по формуле

$$\sigma = E_{\text{пов}} / S.$$

Единица измерения поверхностного натяжения Дж/м<sup>2</sup>.

Можно видеть, что, несмотря на выражение через различные величины и на различный физический смысл поверхностного натяжения, рассмотрение поверхностного натяжения как энергии и как силы равнозначно; размерность в обоих случаях одинакова, так как

$$\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Итак, самопроизвольный процесс протекает в сторону уменьшения площади поверхности раздела фаз и уменьшения поверхностной энергии.

Наоборот, любое изменение сферической формы предмета (в эллипсоид, куб, другой многогранник или, наконец, в плоскую лепешку) приводит к увеличению площади поверхности при том же объеме. При деформации, расплющивании капли некоторое число молекул из внутренних областей жидкости переходит на поверхность, а площадь поверхности жидкости увеличивается. Описанный процесс перехода молекул требует затраты внешней работы. Другим примером является растяжение мыльной пленки ([см. рис. 27](#)), при котором также увеличивается площадь поверхности и происходит переход молекул из глубины фазы в поверхностный слой.

Поскольку поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности, то работа, совершаемая для увеличения этой площади, переходит в поверхностную энергию. Если увеличить поверхность жидкости\* на величину  $\Delta S$ , то необходимая для этого работа составит

$$A = -\sigma \Delta S.$$

Знак минуса указывает на то, что увеличение поверхности ( $\Delta S > 0$ ) сопровождается отрицательной работой, таким образом,  $E_{\text{пов}} = -A$  (следует вспомнить, что в термодинамике положительной считается та работа, которую система совершает против внешних сил, а в данном случае работа совершается над системой со стороны внешних сил). Поэтому, говоря о поверхностном натяжении как энергетической характеристике, можно дать еще одно его определение: **поверхностное натяжение** — это работа, необходимая для создания единицы площади поверхности раздела фаз.

Наглядно показать физический смысл этого определения можно, представляя поверхностное натяжение как работу, необходимую для разрыва столбика вещества, состоящего из одной фазы, с поперечным сечением  $0,5 \text{ м}^2$  ([рис. 28](#)). После разрыва образуются две новые поверхности общей площадью  $1 \text{ м}^2$ .

Выше рассматривалось явление поверхностного натяжения для жидкостей (строго говоря, на границе жидкой и газообразной фаз). Однако энергетическое определение поверхностного натяжения применимо и для твердых тел, которые также отделены от газообразной (или жидкой) фазы поверхностью

---

\* При этом процесс должен быть изотермическим и термодинамически обратимым.

раздела. Очевидно, что для создания новой поверхности материала, например при его разрезании, дроблении, измельчении, также необходимо затратить работу. В то же время в твердых телах молекулы или атомы лишены возможности свободного перемещения, поэтому нельзя говорить о самопроизвольном уменьшении поверхности твердых тел. Следовательно, для них определение поверхностного натяжения как силы не имеет физического смысла. Таким образом, универсальным, подходящим как для твердых тел, так и для жидкостей, является энергетическое определение поверхностного натяжения.

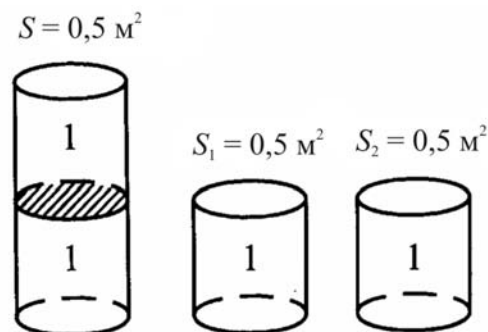


Рис. 28. Схема образования свободной поверхностной энергии

**Поверхностное натяжение различных веществ.** Величина поверхностного натяжения связана с энергией межмолекулярных связей: чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем выше поверхностное натяжение. Поэтому его можно ориентировочно оценить по таким параметрам вещества, как энергия кристаллической решетки, теплота парообразования, температура кипения.

Значения поверхностных натяжений некоторых веществ на границе с воздухом приведены в [табл. 5](#). Наименьшими значениями поверхностного натяжения характеризуются сжиженные газы, которые потому и являются газами в широком интервале температур, вплоть до самых низких, что взаимодействия между их молекулами крайне малы. Только очень низкие температуры заставляют вещество конденсироваться. Двухатомная молекула водорода практически неполярна (вопрос о влиянии полярности молекул на межмолекулярное взаимодействие в данном разделе подробно разъяснен в [п. 8.1](#)); малое взаимодействие между молекулами определяет низкую температуру фазового перехода из газа в жидкость и малую величину поверхностного натяжения жидкого водорода. Для одноатомных молекул гелия взаимодействие, а соответственно и величины  $T_{\text{кип}}$  и  $\sigma$ , еще меньше. Поверхностное натяжение веществ, являющихся при обычных условиях жидкостями, заметно выше. При этом у легко испаряющихся жидкостей (эфира, спирта) поверхностное натяжение и, соответственно, молекулярные силы меньше, чем у жидкостей нелетучих (например, у ртути). Для жидкостей летучих температура кипения зависит от полярности молекул вещества. Как правило, чем выше полярность жидкости, тем выше ее поверхностное натяжение (сравните  $\sigma$  для воды и бензола). Для большинства органических растворителей  $\sigma$  находится в пределах 20...60 мДж/м<sup>2</sup>; самое низкое при комнатной температуре поверхностное натяжение — ниже 10 мДж/м<sup>2</sup> — имеют некоторые фторуглеродные жидкости. Поверхностное натяжение твердых тел очень велико; для алмаза оно достигает десятков тысяч мДж/м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение веществ на границе в воздухе

Вещество	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Гелий (–270 °С)	0,22
Водород (–258 °С)	2,1
Азот (–193 °С)	8,27
Эфир диэтиловый (20 °С)	17
Бензол (25 °С)	28,2
Вода (25 °С)	71,9
Ртуть (25 °С)	473,5
NaCl (расплав, 801 °С)	113,8
Свинец (расплав, 350 °С)	442,0
Платина (расплав, 2000 °С)	1819,0
Алмаз (25 °С)	11400,0

Если бы поверхностная энергия была единственным видом энергии, определяющим поведение жидкости, то любая масса жидкости всегда должна была бы принимать форму шара, при которой ее поверхность наименьшая. Однако для капли, лежащей на поверхности, кроме внутренних сил взаимодействия между частицами, которые определяют возникновение сил поверхностного натяжения, на жидкость обычно действуют еще и внешние силы. Во-первых, это сила тяжести, под действием которой капля жидкости на поверхности в той или иной степени расплющивается. Во-вторых, это силы взаимодействия молекул жидкости с молекулами материала поверхности.

Рассмотрим находящиеся на одной и той же поверхности капли жидкостей с различным поверхностным натяжением (рис. 29) и сделаем допущение, что взаимодействие между молекулами жидкой и твердой фаз во всех случаях не сильно различается (в действительности чем сильнее межфазное взаимодействие, тем сильнее «прижимается» капля к поверхности; эти закономерности выясняются при рассмотрении явления смачивания, см. далее [п. 9.2](#)). Тогда наглядно можно убедиться, что чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем лучше капля сохраняет сферическую форму, противодействуя силе тяжести. Подтверждение этому — капли ртути, форма которых на любой поверхности почти идеально сферическая.

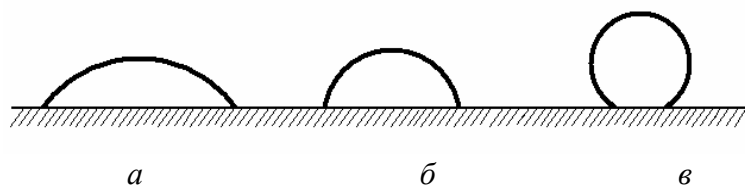


Рис. 29. Форма капель жидкостей с различным поверхностным натяжением: *а* — бензола; *б* — воды; *в* — ртути



**Зависимость поверхностного натяжения от температуры.** С повышением температуры плотности жидкости и ее пара сближаются, в то же время силы взаимного притяжения между молекулами жидкости уменьшаются, соответственно, уменьшается поверхностное натяжение. При достижении некоторой критической температуры, выше которой жидкое состояние невозможно, различие между граничащими фазами исчезает, и поверхностное натяжение становится равным нулю.

## 9.2. Явление смачивания

**Смачивание** — поверхностное явление, представляющее самопроизвольный процесс, идущий с уменьшением поверхностной энергии. При смачивании твердой поверхности жидкостью происходит замена границы раздела «Т — Г» на границу раздела «Т — Ж», т. е. граница между фазами, сильно различающимися по своей природе, заменяется на границу между более близкими фазами. При замене границы раздела в результате смачивания происходит уменьшение поверхностной энергии, которая превращается в теплоту смачивания.

Практически важным является контактное смачивание — случай сосуществования не двух, а трех фаз. Возможность предвидеть, как будут происходить процессы смачивания, и управлять ими составляет научную основу многих производственных процессов, таких как крашение, сварка, паяние металлов, типографское дело, стирка, получение лакокрасочных и других покрытий, флотация и т. д.

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность жидкость либо растекается по поверхности, либо собирается в каплю. В первом случае жидкость смачивает поверхность, во втором случае наблюдается явление несмачивания. Мерой смачивания обычно считают краевой угол смачивания  $\theta$ , образуемый твердой поверхностью и касательной, проведенной в точку соприкосновения трех фаз (рис. 30). Этот угол всегда измеряют со стороны жидкости. Обозначим векторами силы поверхностного натяжения, действующие на соответствующих границах раздел, и обозначим фазы: Г — 0; Ж — 1; Т — 2.

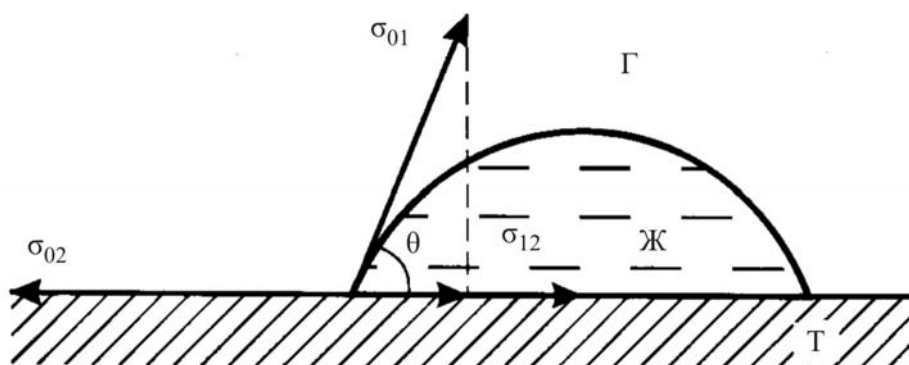


Рис. 30. Расположение капли жидкости на лиофильной поверхности

В состоянии равновесия все три силы должны уравновесить друг друга. Вместо  $\sigma_{01}$  берем ее проекцию на плоскость и записываем равенство сил по горизонтальной оси:

$$\sigma_{02} = \sigma_{12} + \sigma_{01} \cdot \cos \theta.$$

Полученное соотношение называется *уравнением Юнга*. Выразим из него  $\cos \theta$ :

$$\cos \theta = (\sigma_{02} - \sigma_{12}) / \sigma_{01}.$$

Величина  $\cos \theta$  называется **смачиванием**. Чем меньше угол  $\theta$  и соответственно больше  $\cos \theta$ , тем лучше смачивание. Из формулы видно, что если сравнивать ряд жидкостей (например, вода — спирт — ртуть), контактирующих с одной и той же твердой поверхностью, то жидкость смачивает поверхность тем лучше, чем меньше ее поверхностное натяжение ([см. рис. 29](#)). Поэтому поверхность стола лучше смачивается спиртом или бензином, чем водой, а капля ртути практически ее не смачивает.

Существуют некоторые типичные случаи смачивания:

1.  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ,  $1 > \cos \theta > 0$ . Имеет место явление смачивания ([см. рис. 30](#)). Поверхность считают хорошо смачиваемой и называют лиофильной.

2.  $180^\circ > \theta > 90^\circ$ ,  $-1 < \cos \theta < 0$ . Наблюдается явление несмачивания (рис. 31, *а*). Поверхность называется лиофобной.

3.  $\theta = 90^\circ$ ,  $\cos \theta = 0$ . Это случай инверсии смачивания, т. е. граница между лиофильностью и лиофобностью (рис. 31, *б*).

4.  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos \theta = 1$ . Полное смачивание или растекание. Это происходит, когда притяжение молекул жидкости со стороны материала поверхности больше, чем притяжение молекул жидкости между собой. Жидкость стремится занять наибольшую поверхность, растекаясь, в пределе, до толщины мономолекулярного слоя (рис. 31, *в*).

5.  $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos \theta = -1$ . Полное несмачивание. На практике не реализуется, так как межмолекулярное взаимодействие даже между веществами различной природы всегда существует.

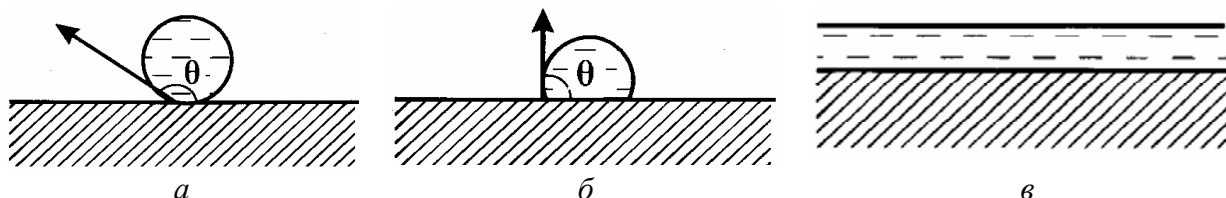


Рис. 31. Форма капель жидкостей и краевой угол для различных случаев: *а* — несмачивания; *б* — инверсии смачивания; *в* — растекания

Одна и та же жидкость по-разному смачивает различные поверхности. Например, при нанесении воды на кварц краевой угол составляет  $\approx 0^\circ$  (полное смачивание); на малахит —  $17^\circ$  (смачивание); на парафин и тефлон —  $106^\circ$  и  $108^\circ$  соответственно (несмачивание).



Смачивание тем лучше, чем более сходны, более родственны контактирующие поверхность и жидкость, и наоборот хуже, если они имеют различную природу. Если жидкость хорошо смачивается водой, то, как правило, плохо смачивается органическими жидкостями: углеводородами, маслом (масло по-греч. «олеум»); говорят, что такая поверхность является гидрофильной и в то же время олеофобной. Наоборот, если на некоторой поверхности для капли воды  $\theta > 90^\circ$ , то поверхность является гидрофобной и одновременно олеофильной.

Примеры гидрофильных поверхностей — оксиды, гидроксиды металлов, силикаты, карбонаты, сульфаты. Гидрофобную поверхность имеют металлы и сульфиды металлов, материалы из органических соединений с большим количеством углеводородных групп: парафин, стеарин, фторопласт, поливинилхлорид (ПВХ), полиамиды (нейлон, капрон), некоторые сорта органического стекла и др.

Чтобы показать, какую важную роль играют явления смачивания в технологических процессах, рассмотрим процесс флотации. Так называется метод обогащения руд полезных ископаемых, основанный на различии смачивания частиц различной природы. Как правило, частицы чистых металлов и их сульфиды плохо смачиваются водой, а частицы пустой породы (алюмосиликаты, кварц) смачиваются хорошо (рис. 32, а). Для смачиваемых частиц ( $\theta < 90^\circ$ ) силы поверхностного натяжения, как и сила тяжести, направлены вниз, поэтому частицы пустой породы втягиваются в воду и тонут. Для гидрофобных частиц металла ( $\theta > 90^\circ$ ) силы поверхностного натяжения действуют в направлении, противоположном силе тяжести (рис. 32, б).

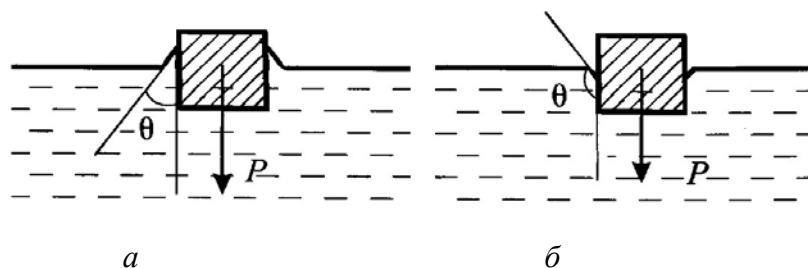


Рис. 32. Расположение частиц на поверхности воды:  
а — гидрофильной; б — гидрофобной

Для достаточно мелких частиц эти силы сравнимы по величине, и, если сила поверхностного натяжения превышает силу тяжести, несмачиваемая частица удерживается на поверхности. Чем хуже смачивание частицы жидкостью, тем лучше она удерживается на поверхности\*.

\* Термином «флотация» обозначается и метод очистки сточных вод, когда гидрофобные частицы «прилипают» к пузырькам воздуха, подаваемого потоком снизу емкостного аппарата, и поднимаются на поверхность, где могут быть отделены со слоем пены.

### 9.3. Явления когезии и адгезии

**Адгезия** (или **прилипание**) — взаимодействие между телами разной природы, т. е. взаимодействие между молекулами в разных фазах. **Когезия** (или **слипание**) — межмолекулярное взаимодействие внутри одной фазы. Их количественными характеристиками являются работы когезии и адгезии.

**Работа когезии** — работа, необходимая для разрыва столбика вещества, сечение которого рано единице площади и состоящего из одной фазы.

После разрыва столбика с площадью сечением  $1 \text{ м}^2$  образуются две новые одинаковые поверхности  $S_{01}$  общей площадью  $2 \text{ м}^2$  (рис. 33). Но работа образования  $1 \text{ м}^2$  поверхности как раз и равна величине поверхностного натяжения данного вещества на границе с воздухом ([см. рис. 28](#)). Следовательно, работа всего процесса, т. е. работа когезии, составляет

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{01}.$$

Величину  $W_{\text{ког}}$  можно рассматривать как прочность на разрыв того или иного материала. Когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, поэтому о величине когезии можно судить, например, по энергии кристаллической решетки, теплоте парообразования, температуре кипения. Чем выше указанные параметры, тем сильнее когезионное взаимодействие в материале.

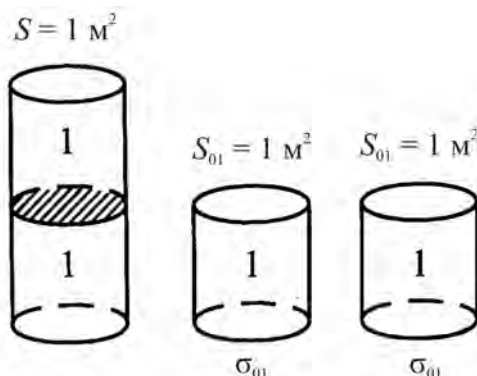


Рис. 33. Схема когезионного взаимодействия в теле

**Работа адгезии** — это работа, необходимая для разрыва столбика вещества, сечение которого рано единице площади, состоящего из двух различных фаз ([рис. 34](#)). После разрыва столбика с площадью сечением  $1 \text{ м}^2$  образуются две новые разные поверхности  $S_{02}$  общей площадью  $2 \text{ м}^2$  (энергия затрачивается) и исчезает одна  $S_{12}$  (энергия освобождается). Поэтому для работы адгезии

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12}.$$

Уравнение называется **уравнением Дюпре**. Из него следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжения исходных компонентов  $\sigma_{01} + \sigma_{02}$  и чем меньше поверхностное натяжение между фазами.

Поэтому, чтобы сделать соединение более прочным, при паянии, склеивании, сварке места контактов переводят в жидкое состояние, уменьшая тем самым величину  $\sigma_{12}$ . Адгезия может быть повышена путем создания шероховатой поверхности, что ведет к увеличению площади контактирующих фаз (использование такого способа имеет смысл только если одна из фаз при создании соединения является жидкой; если обе фазы твердые, то шероховатость ухудшит контакт между ними).

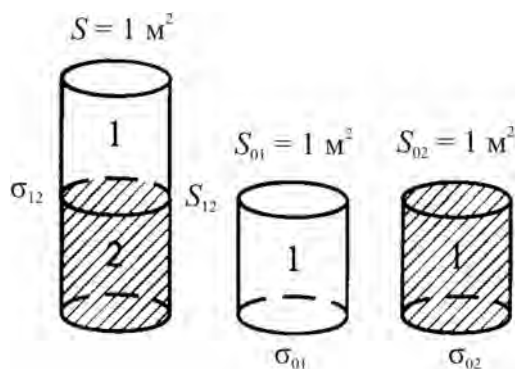


Рис. 34. Схема адгезионного взаимодействия двух тел

Адгезия может иметь отрицательные последствия. Например, хорошая адгезия вязкого материала (цементного раствора или каких-либо перерабатываемых масс в пищевой промышленности) затрудняет выгрузку материала, очистку оборудования, ведет к потере продукта. Для снижения адгезии можно использовать поверхности с определенными свойствами, например гидрофобные поверхности при работе с водными средами.

Уравнение Дюпре неудобно для расчета такой важной величины, как адгезия жидкости к твердой поверхности, так как содержит величины поверхностного натяжения твердого тела на границе с жидкостью ( $\sigma_{02}$ ) и воздухом ( $\sigma_{12}$ ), которые трудно определить экспериментально. Но, используя уравнения Дюпре в сочетании с уравнением Юнга, их можно исключить. Для этого выражают разность ( $\sigma_{02} - \sigma_{12}$ ) из уравнения Юнга

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} \cdot \cos \theta$$

и подставляют ее в уравнение Дюпре, получая таким образом **уравнение Юнга — Дюпре**:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} + \sigma_{01} \cdot \cos \theta;$$

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{01}(1 + \cos \theta).$$

Уравнение Юнга — Дюпре содержит величины, легко определяемые экспериментально: краевой угол смачивания и поверхностное натяжение наносимой жидкости.

Чтобы показать соотношение работ адгезии и когезии для различных случаев смачивания, преобразуем уравнение Юнга — Дюпре:

$$\frac{W_{\text{адг}}}{\sigma_{01}} = 1 + \cos \theta; \quad \frac{W_{\text{адг}}}{2\sigma_{01}} = \frac{1 + \cos \theta}{2}; \quad \frac{W_{\text{адг}}}{W_{\text{ког}}} = \frac{1 + \cos \theta}{2}.$$

Из полученного уравнения следует, что смачивание зависит как от адгезии, так и от когезии. Чем выше адгезия, тем лучше смачивание, а когезия уменьшает смачивание. Из уравнения можно рассчитать соотношение  $W_{\text{адг}}$  и  $W_{\text{ког}}$  для типичных случаев смачивания:

1. При хорошем смачивании, когда  $\theta \approx 0^\circ$  и  $\cos \theta \approx 1$ ,  $W_{\text{адг}} \approx W_{\text{ког}}$ , т. е. наблюдается равенство взаимодействий между молекулами внутри одной фазы и между молекулами разных фаз. Тогда становится понятен и случай растекания, для которого  $W_{\text{адг}} > W_{\text{ког}}$ .

2. Для случая инверсии смачивания  $\theta = 90^\circ$  и  $\cos \theta = 0$ , следовательно,  $W_{\text{адг}} = 1/2 W_{\text{ког}}$ , т. е. переход от смачивания к несмачиванию наступает, когда работа адгезии составляет половину работы когезии.

3. Случай, когда  $\theta = 180^\circ$  и  $\cos \theta = -1$  дает  $W_{\text{адг}} = 0$ , но на практике случай полного несмачивания не реализуется, так как взаимодействие между фазами всегда имеет место.

## 9.4. Явление адсорбции

**Адсорбция как разновидность сорбции.** Адсорбция — это процесс поглощения вещества из раствора или газа поверхностью твердого тела или поверхностным слоем жидкости\*. Вещество, частицы которого поглощаются (компонент газовой смеси или растворенное в жидкости вещество), называют **адсорбатом**, а поглотитель (чаще всего твердое тело, но иногда это может быть жидкость) — **адсорбентом**.

Обратный переход вещества с поверхности раздела фаз в объемную фазу называют **десорбцией**.

Самый известный адсорбент — древесный уголь (или активированный уголь); именно изучение его действия в 70-х гг. XVIII в. позволило открыть явление адсорбции. Тогда было обнаружено поглощение газов углем, а также поглощение углем органических веществ из водных растворов. В 1915 г. Н. Д. Зелинский создал противогаз, в котором активированный уголь, загруженный в фильтрующую коробку, служил поглотителем вредных веществ, содержащихся во вдыхаемом воздухе. Действие активированного угля позволяет использовать его как лекарственное средство, при приеме внутрь сорбирующее и выводящее из организма токсины, газы, соли тяжелых металлов и другие соединения. Активированный уголь и в настоящее время используют как адсорбент в различных технологических процессах, например для очистки газовых выбросов от вредных или, наоборот, ценных веществ, для очистки водных растворов от загрязнений и примесей (как это делается при производстве сахара или при очистке воды в бытовых фильтрах).

Следует отличать адсорбцию от сходного явления — **абсорбции**, которая представляет процесс поглощения вещества из раствора или газа всем объемом

---

\* Можно дать более общее определение, которое будет необходимо при дальнейшем рассмотрении материала: адсорбция — процесс самопроизвольного перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

поглотителя; для участников процесса используются названия **абсорбат** и **абсорбент** соответственно. Из определения абсорбции понятно, что поглощенный компонент фактически растворяется в поглотителе, более или менее равномерно распределяясь по всему его объему. Поэтому абсорбент обычно (но не всегда) является жидкостью. Процесс абсорбции используется, например, для очистки газовых выбросов и технологических потоков от растворимых веществ (вредных или, наоборот, ценных), когда газовый поток проходит через аппарат колонного типа (абсорбер) снизу вверх, навстречу распыляемой через расщепитель воде или другому растворителю.

Количественно распределение абсорбируемого вещества между жидкой и газообразной фазой описывается **законом Генри**:

$$C = kp,$$

где  $C$  — молярная концентрация абсорбируемого вещества в растворе;  $k$  — коэффициент Генри;  $p$  — парциальное давление вещества в газовой фазе над раствором. Чем выше давление газа (компонента газовой смеси) над поверхностью жидкости, тем больше его растворяется в жидкости.

Абсорбция твердым телом также может происходить, но для такого процесса используется специальный термин — **окклюзия**. Примером окклюзии является поглощение водорода твердым металлом. Водород хорошо растворяется, например, в платине, палладии, никеле, некоторых других металлах, образуя твердый раствор (этому способствует чрезвычайно малый размер атома водорода). Зависимость содержания абсорбированного газа от его давления имеет сложный характер, для водорода часто выражается как

$$C = kp^{1/2}.$$

Явления адсорбции и абсорбции объединяют общим термином «сорбция». Под сорбцией (от лат. sorbeo — «поглощаю») понимают процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого. В общем случае вещество, частицы которого поглощаются (газ, жидкость или растворенный компонент), называют **сорбатом**, а поглотитель — **сорбентом**.

В ряде случаев поглощение одного вещества другим, начавшись как адсорбция, не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме, т. е. переходит в абсорбцию. В зависимости от агрегатного состояния сорбента и сорбата могут иметь место различные виды сорбции ([рис. 35](#)).

Из схемы на [рис. 35](#) и из данного в начале определения адсорбции следует, что адсорбция вещества может происходить на поверхности не только твердой, но и жидкой фазы. Легко представить, что частицы или молекулы вещества каким-то образом «прилипают» к поверхности твердой фазы, но, на первый взгляд, неясно, почему молекулы, поглощенные поверхностью жидкости, не поступают далее вглубь жидкой фазы и адсорбция не переходит в абсорбцию. Такой случай имеет место, когда адсорбатом являются так называемые поверхностно-активные вещества. Подобные примеры будут рассмотрены далее.



Рис. 35. Классификация сорбционных процессов

**Природа и виды адсорбции.** Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента, в отличие от энергетического состояния частиц, находящихся в его объеме (рис. 36). Частицы (молекулы,

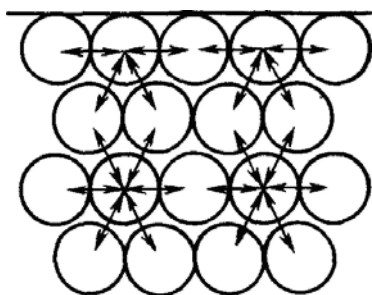


Рис. 36. Межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое адсорбента

атомы или ионы) во внутренних слоях вещества испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц. Частицы же поверхностного слоя подвергаются неодинаковому притяжению со стороны частиц внутренних слоев вещества и со стороны частиц граничащей с веществом посторонней фазы. Поэтому частицы поверхностного слоя адсорбента обладают свободной поверхностной энергией, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами, атомами и ионами адсорбата.

Вышеописанный случай основан на проявлении межмолекулярных сил, но взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы возникающих взаимодействий различают физическую и химическую адсорбцию.

При *физической адсорбции* частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами сцепления (силами Ван-дер-Ваальса), в связи с чем физическая адсорбция имеет следующие особенности:

1. Является обратимой. Например, при адсорбции уксусной кислоты на поверхности угля возникает адсорбционный комплекс  $[C \cdot CH_3COOH]$ . На поверхности одновременно происходят процесс сорбции и обратный ему процесс десорбции. При десорбции комплекс разрушается, и адсорбат выделяется в химически неизменном виде (при постоянных условиях в системе устанавливается динамическое равновесие между прямым и обратным процессом).

2. Уменьшается с повышением температуры. При повышении температуры возрастает интенсивность теплового движения молекул, которые стремятся равномерно распределиться по всему объему системы. Это приводит



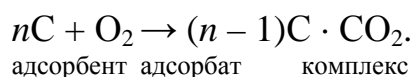
к уменьшению времени адсорбции и к усилению процесса десорбции, т. е. к уменьшению количества адсорбированного вещества.

3. Характеризуется незначительным тепловым эффектом адсорбции. Процесс сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом. Выделяемая теплота ( $\Delta H < 0$ ) составляет всего  $-40 \dots -8$  кДж/моль, что соизмеримо с теплотой конденсации паров.

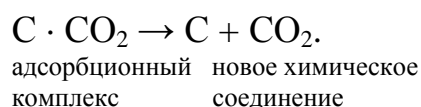
При *химической адсорбции* (также используется термин *хемосорбция*) частицы адсорбента и адсорбата связываются более прочными силами сцепления за счет возникающего химического взаимодействия. В результате химической реакции между адсорбатом и адсорбентом образуется новое химическое соединение на поверхности адсорбента. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

Особенности химической адсорбции:

1. Является необратимой. При десорбции с поверхности уходят не молекулы адсорбата, а соединение, образовавшееся в результате реакции. Рассмотрим довольно условную модель процесса адсорбции кислорода на угле:



При попытке провести обратный процесс, например путем нагревания системы, происходит десорбция не кислорода, а углекислого газа:



2. Усиливается с повышением температуры. При повышении температуры поглощение сорбата возрастает, так как увеличивается скорость химического взаимодействия.

3. Характеризуется высоким тепловым эффектом. Хемосорбция, как правило, сопровождается тепловым эффектом, величина которого сопоставима с тепловыми эффектами экзотермических химических реакций и может достигать  $\Delta H = -800 \dots -1000$  кДж/моль.

**Количественная оценка адсорбции.** Для количественной оценки адсорбции используют две величины: абсолютную адсорбцию  $A$  и относительную (или избыточную) адсорбцию. При изложении материала текущего раздела достаточно использовать понятие абсолютной адсорбции, которая представляет собой поверхностную концентрацию вещества и определяется как количество вещества адсорбата  $n$  (измеренное в молях), приходящегося либо на единицу поверхности адсорбента, моль/см<sup>2</sup>, моль/м<sup>2</sup> (при этом адсорбент может быть как жидким, так и твердым):

$$A = \frac{n}{S}, \tag{27}$$

либо на единицу массы адсорбента (для твердого порошкообразного адсорбента), моль/г, моль/кг:

$$A = \frac{n}{m_{\text{адс}}}. \quad (28)$$

Вполне понятно, как измерить определенную массу адсорбента  $m_{\text{адс}}$  для расчета по формуле (28), но чтобы пользоваться формулой (27), надо знать, какую поверхность для поглощения предоставляет взятая масса угля или другого сорбента. Поэтому важнейшей характеристикой адсорбента является его удельная поверхность,  $\text{см}^2/\text{г}$ ,  $\text{м}^2/\text{кг}$ :

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{m_{\text{адс}}}.$$

Зная характеристику удельной поверхности и измерив количество поглощенного адсорбата, можно рассчитать для взятой массы адсорбента значение абсолютной адсорбции, т. е. вычислить поверхностную концентрацию адсорбата:

$$A = \frac{n}{S} = \frac{n}{S_{\text{уд}} m_{\text{адс}}}.$$

**Изотерма адсорбции и уравнение адсорбции Ленгмюра.** Количественное описание процесса адсорбции в зависимости от свойств системы и внешних факторов основано на теории мономолекулярной адсорбции (термин «мономолекулярная» означает, что адсорбат покрывает поверхность слоем толщиной в одну молекулу), созданной американским ученым Дж. Ленгмюром. Теория заключается в следующих положениях:

1. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах (ими могут быть выступы или впадины на поверхности адсорбента). Активные центры считаются независимыми (т. е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других) и тождественными. Поверхность энергетически однородна, и число активных центров постоянно для данного сорбента.

2. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, которая жестко закреплена и не перемещается по поверхности, т. е. адсорбция локализована. В результате адсорбции на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул (мономолекулярный слой).

3. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным: адсорбированная молекула некоторое время удерживается активным центром, после чего десорбируется; таким образом, между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра применима для описания процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

Итак, протекание процесса адсорбции зависит от следующих факторов:

1) природы адсорбента и адсорбата;



- 2) температуры;
- 3) концентрации адсорбата в объеме (парциального давления).

При этом наибольший интерес представляет зависимость адсорбции от концентрации адсорбата. Кривую зависимости величины адсорбции  $\Gamma$  от равновесных концентраций  $C$  или давлений  $p$  адсорбата при постоянной температуре  $T$  называют **изотермой адсорбции**:

$$A = f(C)$$

или

$$A = f(p)$$

при  $T = \text{const}$ .

Поверхность адсорбентов обычно неоднородна. Это связано с особенностями их строения и получения. Неоднородность поверхности адсорбента очень усложняет математические зависимости, описывающие адсорбцию. Поэтому для получения простейших закономерностей рассматривают физическую адсорбцию идеального газа однородной поверхностью адсорбента, причем процесс полностью удовлетворяет положениям теории Ленгмюра. При адсорбции образуется мономолекулярный адсорбционный слой. Поверхность адсорбента, на которой могут размещаться молекулы адсорбата, ограничена. При условии мономолекулярности адсорбционного слоя ограничена и его толщина  $l$ . Поэтому адсорбция не может превышать некоторое максимально возможное значение, которое обозначают  $A_\infty$  и называют **предельной адсорбцией**.

Уравнение изотермы адсорбции на однородной поверхности адсорбента выведено Ленгмюром в предположении, что адсорбция локализована (связь адсорбата с адсорбентом достаточно прочна для того, чтобы адсорбционный комплекс не перемещался вдоль поверхности адсорбента) и идеально обратима (молекулы газа адсорбируются только на свободных от адсорбата местах поверхности адсорбента, в то время как десорбция молекул осуществляется только с занятых мест).

Для вывода уравнения изотермы монослойной локализованной адсорбции рассмотрим обратимый процесс:



Назовем соотношение  $A / A_\infty$  **степенью заполнения поверхности** адсорбента данным адсорбатом, обозначив ее буквой  $\theta$  («тэта»):

$$\theta = \frac{A}{A_\infty}. \quad (29)$$

Соответственно,  $(1 - \theta)$  будет обозначением доли свободной от адсорбата площади поверхности.

Чтобы произошла адсорбция молекулы газа поверхностью адсорбента, молекула должна удариться о поверхность и попасть при этом на свободное

место. Число ударов пропорционально концентрации молекул газа  $C$  в объемной фазе, а вероятность попасть на свободное место — доле свободных мест  $(1 - \theta)$ . Поэтому скорость процесса адсорбции  $v_{\text{адс}}$  равна

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} C(1 - \theta), \quad (30)$$

где  $k_{\text{адс}}$  — константа скорости адсорбции.

Скорость десорбции  $v_{\text{дес}}$  пропорциональна степени заполнения поверхности адсорбента, так как десорбция идет только с занятых адсорбционным комплексом мест поверхности:

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta, \quad (31)$$

где  $k_{\text{дес}}$  — константа скорости десорбции.

Чем больше молекул адсорбируется с течением времени на поверхности адсорбента, тем меньше скорость адсорбции (уменьшается вероятность попасть на свободное место и концентрация адсорбата в объемной фазе). Напротив, скорость десорбции  $v_{\text{дес}}$ , с, все увеличивается ( $\theta$  возрастает), и в некоторый момент времени скорости прямого и обратного процесса становятся равны между собой:

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}, \quad (32)$$

т. е. наступает состояние адсорбционного равновесия. При этом в объемной фазе (газе, растворе) достигается некоторая равновесная концентрация адсорбата  $C$ , несколько меньшая, чем его исходная концентрация до начала процесса адсорбции. Адсорбционное равновесие подвижно и может быть смещено в ту или другую сторону в соответствии с принципом Ле Шателье.

Подставив (30) и (31) в (32), получаем

$$k_{\text{адс}} C(1 - \theta) = k_{\text{дес}} \theta$$

или

$$\frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}} = K_C = \frac{\theta}{C(1 - \theta)}, \quad (33)$$

где  $K_C$  — константа адсорбционного равновесия при данной температуре, выраженная через молярные концентрации участников процесса.

Преобразовав (33), получим уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{K_C C}{1 + K_C C}.$$

Учитывая (29), уравнение изотермы можно записать в следующем виде:

$$A = A_{\infty} \frac{K_C C}{1 + K_C C} \quad (34)$$

или

$$A = A_{\infty} \frac{K_p p}{1 + K_p p}, \quad (35)$$

где  $K_p$  — константа адсорбционного равновесия при данной температуре, выраженная через парциальные давления участников процесса;  $p$  — равновесное парциальное давление адсорбата в газовой фазе.

График изотермы адсорбции Лэнгмюра, построенный в координатах  $A = f(C)$  или  $A = f(p)$ , представлен на рис. 37. На кривой четко видны три участка.

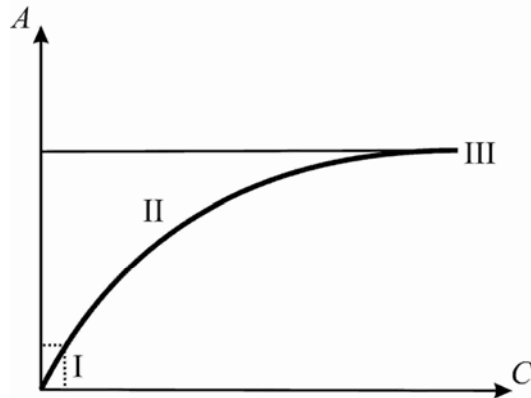


Рис. 37. График изотермы адсорбции

Участок I в области малых равновесных концентраций представляет прямую, выходящую из начала координат. При малых концентрациях, когда в знаменателе (34) слагаемое  $KC \ll 1$ , то  $1 + KC \approx 1$ . Поэтому уравнение Лэнгмюра принимает вид

$$A = A_{\infty} KC.$$

Линейная зависимость соответствует состоянию, когда поверхность адсорбента практически свободна.

Если рассматривать зависимость величины адсорбции от парциального давления компонента, то уравнение Лэнгмюра выглядит следующим образом:

$$A = A_{\infty} Kp. \quad (36)$$

Это так называемое уравнение Генри, выражающее закон Генри для адсорбции и аналогичное уравнению Генри, описывающему зависимость концентрации газа в растворе от парциального давления этого газа в газовой фазе:

$$C = Kp. \quad (37)$$

В уравнениях (36), (37) константа распределения  $K$  не зависит от концентрации, а зависит только от температуры. Уравнение Генри очень простое, но иногда оно является вполне достаточным для практических расчетов. На твердых поверхностях область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности.

Участок II представляет кривую линию и описывается полной формой уравнения Ленгмюра (34). Этот участок соответствует частичному заполнению поверхности.

Участок III представляет прямую, параллельную оси абсцисс, что означает достижение предельного значения адсорбции. Вся поверхность адсорбента занята адсорбатом, и дальнейший рост величины адсорбции невозможен. При больших концентрациях ( $K_C \gg 1$ ) единиц в знаменателе можно пренебречь, т. е.  $1 + K_C \approx K_C$ . Тогда

$$A = A_{\infty} \frac{K_C C}{1 + K_C C} = A_{\infty} \frac{K_C C}{K_C C} = A_{\infty}.$$

Уравнение изотермы адсорбции было выведено Ленгмюром для границы раздела «твердое тело — газ», однако общность кинетических представлений, положенных в его основу, позволяет применить его вывод для любой границы раздела, в частности «жидкость — газ» и «твердое тело — жидкость».

Как отмечалось выше, при возрастании температуры из-за усиления теплового движения молекул адсорбция, при прочих равных условиях, уменьшается (рис. 38).

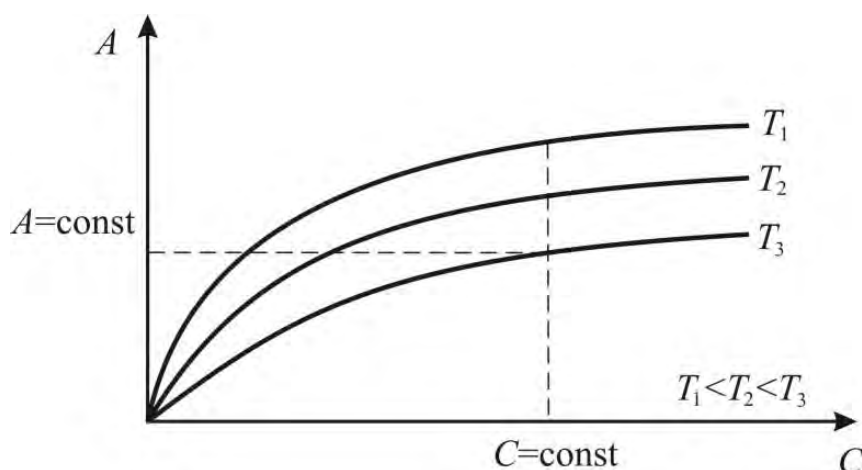


Рис. 38. Изотермы адсорбции при различных температурах

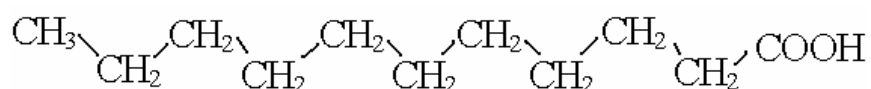
### 9.5. Природа поверхностной активности и классификация поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) получили свое название за способность в растворенном состоянии самопроизвольно переходить на границу раздела жидкой фазы с воздушной средой и таким образом концентрироваться на поверхности жидкости. Также возможно концентрирование молекул растворенного ПАВ на межфазной границе жидкости с твердой поверхностью и другой жидкостью. По данному ранее определению, процесс самопроизвольного перераспределения компонентов между поверхностным

слоем и объемной фазой и есть адсорбция. Также можно использовать следующее определение: **адсорбция** — это сгущение (концентрирование) вещества на поверхности раздела. Поэтому, описывая далее поведение ПАВ, будем использовать термин «адсорбция».

Поведение ПАВ объясняется строением их молекул. По отношению к водным растворам поверхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, молекулы которых состоят из двух частей: полярной группы (например, функциональные группы  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) и неполярного углеводородного или другого гидрофобного радикала. Такое сочетание двух фрагментов различной природы в одной молекуле обозначают термином **дифильность**.

Структурная формула подобной молекулы имеет вид



Зигзагообразное написание формулы напоминает, что при насыщенном атоме углерода  $\text{C}-\text{C}$  связи направлены друг к другу под углом  $109^\circ 28'$ , а не находятся на одной линии. При упрощенном изображении структурных формул органических веществ принято вообще не показывать атомы водорода и углерода, а о числе атомов водорода судить по числу и кратности связей, соединяющих данный атом углерода с соседними атомами (атомом) углерода. Тогда вышеприведенная формула будет изображена в виде



Полярную функциональную группу изображают окружностью, а углеводородный радикал схематично показывают зигзагообразной или даже, для удобства рисования, волнистой линией, не соблюдая точно число зигзагов. В итоге схематичное изображение молекулы ПАВ выглядит следующим образом:



В соответствии со своим строением дифильная молекула способна взаимодействовать одновременно с полярной и неполярной средой. При адсорбции на границе «водный раствор — воздух» различные части одной молекулы оказываются родственными обоим контактирующим фазам. Гидрофильная полярная группа погружена в воду, а гидрофобный неполярный радикал, как чужеродный для воды, выталкивается в неполярную воздушную фазу.

В неполярном растворителе, например в неполярном органическом растворителе (бензол, углеводороды, четыреххлористый углерод), ориентация молекул ПАВ обратная: углеводородные радикалы погружены в жидкость, а полярные группы выталкиваются в воздушную фазу.

В большинстве случаев имеют дело с водными растворами ПАВ. При этом на поверхности жидкости образуются адсорбционные слои, в которых молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной

среды, а гидрофобной неполярной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). В зависимости от концентрации и характера взаимодействия между собой адсорбированных молекул ПАВ возможно различное строение адсорбционных слоев (рис. 39).

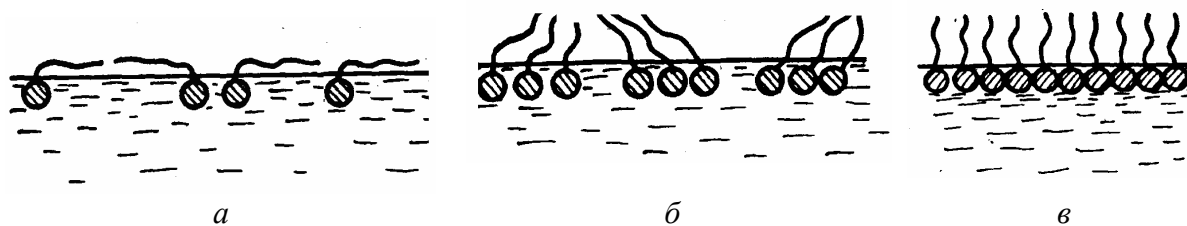


Рис. 39. Ориентация молекул ПАВ на поверхности водного раствора при концентрациях: *a* — малых; *б* — средних; *в* — высоких

При малых концентрациях углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «лежат» на поверхности воды, в то время как полярная группа погружена в воду (рис. 39, *a*), такое положение возможно из-за гибкости углеродной цепи. С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются, какие-то из них принимают вертикальное положение (рис. 39, *б*), но слой остается ненасыщенным. В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой «частоклом» из вертикально ориентированных молекул ПАВ (рис. 39, *в*), что отвечает достижению значения предельной адсорбции  $A_{\infty}$ . В этом случае поверхностный слой отвечает конденсированной пленке вещества и поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными участками молекул ПАВ.

**Энергетическое объяснение явления поверхностной активности.** В основе адсорбции лежит стремление системы к уменьшению общей поверхностной энергии за счет снижения величины поверхностного натяжения. Если процесс перехода веществ из объема фазы на поверхность энергетически выгоден и сопровождается снижением величины  $\sigma$ , то вещество будет самопроизвольно переходить из объема фазы на границу раздела. Так ведут себя описанные выше ПАВ, для количественной оценки их стремления к переходу в поверхностный слой вводят характеристику  $g$ , которая называется **поверхностной активностью**. Для ПАВ  $g > 0$ . Если же переход вещества из объема фазы на поверхность должен сопровождаться возрастанием поверхностной энергии и наоборот, переход вещества с поверхности в глубь фазы сопровождается снижением поверхностной энергии, то вещество самопроизвольно переходит с поверхности вглубь фазы.

При количественном описании явления необходимо использовать упоминавшееся выше понятие относительной адсорбции. Для ее обозначения используют символ «Г» («гамма», в честь американского ученого Гиббса). **Относительная адсорбция** определяется как избыток вещества в поверхностном слое на единицу поверхности по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Когда содержание растворенного вещества в поверхностном

слое выше, чем в целом в объеме фазы, говорят, что относительная адсорбция положительная,  $\Gamma > 0$ . В случае, когда концентрация в поверхностном слое меньше, чем в целом в объеме фазы, имеет место отрицательная адсорбция,  $\Gamma < 0$ .

Все вещества по способности адсорбироваться на границе раздела фаз делятся на три группы.

Группа 1. ПАВ, которые способны накапливаться в поверхностном слое и снижать при этом поверхностное натяжение. Для этого необходимо, чтобы данные вещества отвечали следующим условиям:

1) обладали малой растворимостью и не могли уходить с поверхности вглубь раствора;

2) поверхностное натяжение самого ПАВ должно быть меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя  $\sigma_0$ , т. е.  $\sigma_{\text{ПАВ}} > \sigma_0$ .

Последнее условие необходимо для того, чтобы замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ была энергетически выгодной. Поверхностное натяжение органических кислот, аминов, спиртов и т. д. всегда в несколько раз ниже, чем у воды.

Итак, для ПАВ  $g > 0$ ,  $\Gamma > 0$  (рис. 40, 41), они снижают поверхностное натяжение, причем тем сильнее, чем выше их концентрация. Поэтому зависимость  $\sigma = f(C)$  убывающая, следовательно,  $d\sigma / dC < 0$ .

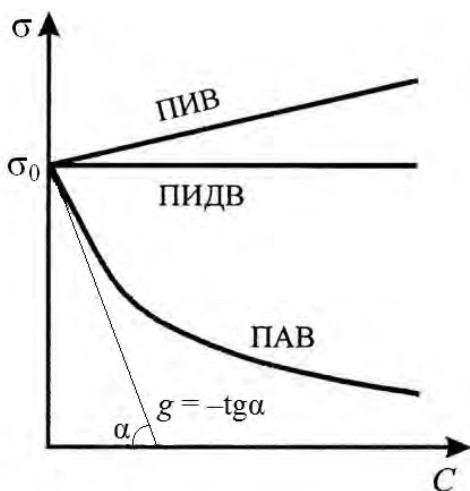


Рис. 40. Изотермы поверхностного натяжения для веществ с различным характером поверхностной активности

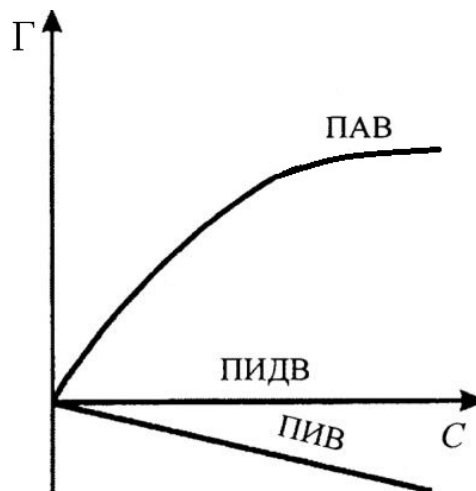


Рис. 41. Изотермы адсорбции для веществ с различным характером поверхностной активности

Для ПАВ при малых концентрациях наблюдается резкое снижение  $\sigma$ , так как практически все молекулы уходят в поверхностный слой. По мере заполнения поверхности их дальнейшая адсорбция затрудняется, и начало горизонтального участка отвечает достижению значения предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$  и образованию мономолекулярного слоя, когда дальнейшая адсорбция уже невозможна. Из графика на рис. 40 становится ясен математический смысл величины поверхностной активности: это наклон касательной, проведенной к кривой  $\sigma = f(C)$  в точке пересечения ее с осью ординат:

$$g = \left( -\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}.$$

Группа 2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Для них  $g < 0$ ;  $d\sigma / dC > 0$ ;  $\Gamma < 0$  (см. рис. 40, 41). Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности в объем раствора, а для этого они должны иметь поверхностное натяжение больше, чем у чистого растворителя ( $\sigma_{\text{ПИВ}} > \sigma_0$ ) и обладать хорошей растворимостью.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул вглубь раствора, а большое значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя (отрицательная адсорбция для вещества эквивалентна положительной адсорбции для растворителя). Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах. Они не имеют гидрофобной части и характеризуются сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

Отрицательная гиббсовская адсорбция ( $\Gamma < 0$ ) для ПИВ означает, что концентрация вещества в объеме больше, чем на поверхности. Поверхностное натяжение для таких веществ возрастает с ростом концентрации в связи с тем, что часть молекул ПИВ в результате диффузии попадает в поверхностный слой и, обладая поверхностным натяжением, большим, чем у чистого растворителя, обеспечивает некоторое повышение поверхностного натяжения.

Группа 3. Поверхностно-индифферентные вещества (ПИДВ). Для этой группы веществ  $g = 0$ ;  $d\sigma / dC = 0$ ;  $\Gamma = 0$  (см. рис. 40, 41). Они равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем. Примером таких веществ являются глицерин и все сахара. У них создается баланс полярной и неполярной частей, и поверхностное натяжение оказывается близким к поверхностному натяжению растворителя.

**Правило Дюкло — Траубе.** При экспериментальном изучении адсорбции ПАВ на границе «жидкость — газ» Дюкло и Траубе установили следующую закономерность: *поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу:*

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} \approx 3,2.$$

При удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, т. е. снижается растворимость вещества в полярных растворителях, что приводит к увеличению стремления молекул переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз (рис. 42). Чем больше  $g$ , тем быстрее достигается значение предельной адсорбции (рис. 43) и, соответственно, горизонтальный участок на графиках зависимостей  $\sigma = f(C)$  и  $\Gamma = f(C)$ .



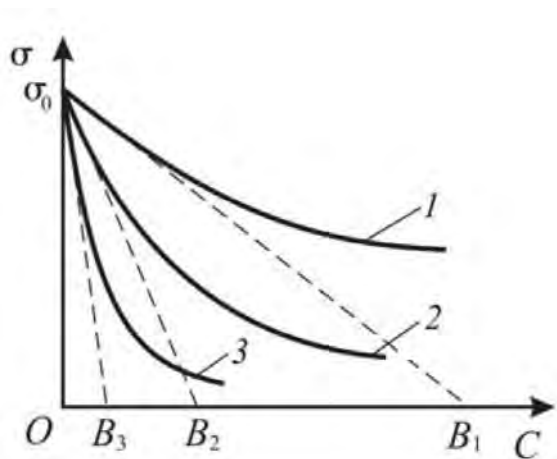


Рис. 42. Изотермы поверхностного натяжения для членов гомологического ряда:  
 1 — пропиловый спирт; 2 — бутиловый спирт;  
 3 — амиловый спирт

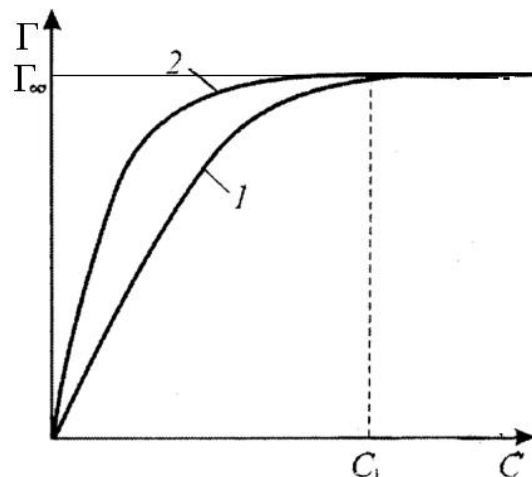


Рис. 43. Изотермы адсорбции для двух соседних членов гомологического ряда:  
 1 — кривая  $n$ ; 2 — кривая  $(n + 1)$

Правило Дюкло — Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре, так как увеличение температуры приводит к возрастанию скорости обратного процесса — десорбции. При этом уменьшается количество адсорбирующегося вещества и сглаживается различие в поверхностной активности гомологов. Коэффициент Траубе при этом приближается к единице.

2. При малых концентрациях ПАВ. При больших концентрациях достигается значение предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$ , одинаковой для всех членов гомологического ряда. Различие в величинах адсорбции на изотермах адсорбции двух гомологов наблюдается лишь при малых концентрациях (см. рис. 43).

3. Только для полярных растворителей. В случае неполярных растворителей правило становится обратным: с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу. В неполярных растворителях рост углеводородной цепи приводит к увеличению растворимости молекул и усиливается процесс перехода молекул с поверхности в глубь раствора.

4. Правило соблюдается только для ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала.

#### **Адсорбция поверхностно-активных веществ на твердой поверхности.**

При введении адсорбентов в водные растворы ПАВ молекулы ПАВ адсорбируются на границе «вода — твердая поверхность». Чтобы определить, как ориентируются молекулы ПАВ по отношению к растворителю и поверхности, используем те же соображения, что и для адсорбции ПАВ на границе «раствор — воздух». Очевидно, что каждая из частей молекулы будет стремиться взаимодействовать с той фазой, которая ей родственна. Полярная группа будет ориентирована к полярной фазе, а неполярная — к неполярной (рис. 44).

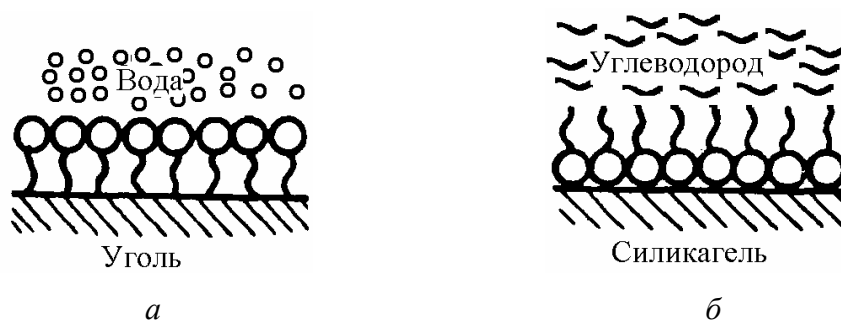


Рис. 44. Ориентация молекул ПАВ на границе «раствор — твердая поверхность»:  
*а* — из полярного растворителя; *б* — из неполярного растворителя

В силу своей дифильности ПАВ растворяются как в полярных растворителях, так и в неполярных. В зависимости от вида растворителя должен выбираться подходящий адсорбент.

Существует **правило Ребиндера**, согласно которому *процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз, и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей*.

Полярность фазы характеризуется величиной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Чем больше  $\epsilon$ , тем больше полярность фазы. По правилу Ребиндера, растворенное ПАВ будет адсорбироваться на твердом теле, если выполняется условие

$$\epsilon_{\text{р-ля}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{ТВ}}$$

или

$$\epsilon_{\text{р-ля}} > \epsilon_{\text{ПАВ}} > \epsilon_{\text{ТВ}},$$

где  $\epsilon_{\text{р-ля}}$ ,  $\epsilon_{\text{ПАВ}}$  и  $\epsilon_{\text{ТВ}}$  — диэлектрические проницаемости растворителя, растворенного ПАВ и твердого адсорбента соответственно.

Из правила Ребиндера следуют практические рекомендации по подбору адсорбента:

1. Для извлечения ПАВ из полярного растворителя (например, из водных растворов) следует применять неполярный адсорбент, например уголь. В этом случае выполняется условие  $\epsilon_{\text{уголь}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{вода}}$ . Адсорбция будет тем больше, чем больше разность  $(\epsilon_{\text{вода}} - \epsilon_{\text{уголь}})$ . При адсорбции молекулы ПАВ ее углеводородный радикал взаимодействует с поверхностью угля, а полярная часть — с водой (рис. 44, *а*). При этом разность полярностей между адсорбентом и растворителем уменьшается, так как поверхность угля становится более полярной и лучше смачивается водой (говорят, что происходит гидрофилизация поверхности). Все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей.

2. Для извлечения ПАВ из неполярного растворителя (например, из углеводородов — бензола, бензина и т. п.) следует применять полярный адсорбент, например силикагель ( $\text{SiO}_2$ ) или глину. В этом случае выполняется условие  $\epsilon_{\text{бензол}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{ТВ}}$ . Ориентация молекул ПАВ такова, что неполярный углеводородный радикал направлен в неполярный растворитель, а полярная

часть взаимодействует с полярным адсорбентом (рис. 44, б). В результате адсорбции поверхность становится менее полярной и более гидрофобной, происходит снижение разности полярностей фаз, имеет место гидрофобизация поверхности.

Сочетание адсорбента и растворителя одинаковой полярности препятствует адсорбции ПАВ; разность полярностей отсутствует, и нет движущей силы процесса адсорбции.

ПАВ при адсорбции на поверхности могут радикально изменять ее свойства и тем самым менять течение процессов, происходящих на границе раздела фаз. Придание гидрофобности поверхности путем введения ПАВ используется для предотвращения слеживания удобрений, защиты металлов от коррозии. При обработке растений ядохимикатами для лучшего прилипания необходима гидрофилизация листьев поверхностно-активными веществами.

### 9.6. Мицеллообразование поверхностно-активных веществ

При увеличении концентрации раствора молекулы ПАВ начинают взаимодействовать и образовывать ассоциаты. Такие ассоциаты называют **мицеллами**.

В зависимости от концентрации, ПАВ могут находиться в различных состояниях: в виде адсорбционного слоя, истинного и мицеллярного растворов (рис. 45). При малых концентрациях существует динамическое равновесие I между молекулами в растворе и в адсорбционном слое. При достижении определенной концентрации ПАВ, когда адсорбция на поверхности достигает предельного значения и вся поверхность раствора оказывается занята, избыточное количество молекул ПАВ в растворе объединяется в мицеллы. Возникает еще одно равновесие: равновесие II между одиночными молекулами ПАВ в растворе и мицеллами. Существует понятие **критической концентрации мицеллообразования** (ККМ). Это тот концентрационный предел, выше которого в растворе уже присутствует экспериментально фиксируемое количество мицелл.

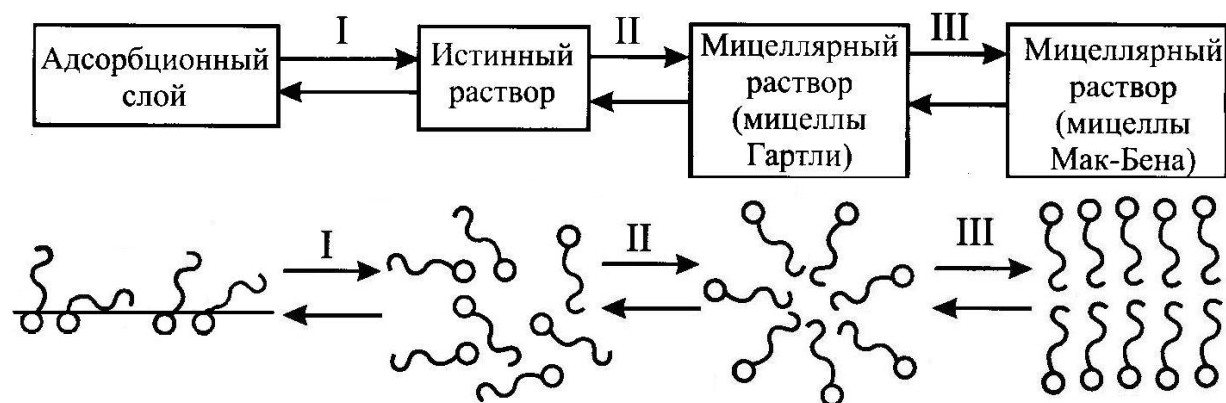


Рис. 45. Схема мицеллообразования в водном растворе

В зависимости от природы мицеллообразующего ПАВ, число молекул в мицелле может достигать нескольких десятков, сотен и даже тысяч. Процесс мицеллообразования обратим. При разбавлении равновесие II между растворенными молекулами и мицеллами сдвигается в сторону молекулярно-растворенных ПАВ.

Мицеллы представляют собой агрегаты, в которых углеводородные цепи молекул в полярных растворителях объединяются в компактное углеводородное ядро, а полярные группы обращены наружу, образуя гидрофильную оболочку. Благодаря этой оболочке поверхностное натяжение на границе «мицелла — среда» оказывается сниженным (это значит, что дисперсная система лиофильная), что обеспечивает самопроизвольность протекания процесса мицеллообразования и термодинамическую устойчивость мицеллярной системы. Значение поверхностного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем, составляет сотые доли мДж/м.

На рис. 46, *а* представлена схема объединения молекул ПАВ в полярном растворителе. В такой мицелле полярные группы экранируют углеводородное ядро от контакта с водой. Это общепринятая сферическая модель мицеллы, предложенная Гартли.

В неполярных растворителях ПАВ могут образовывать мицеллы с противоположной ориентацией молекул. При формировании таких «обратных» сферических мицелл полярные группы объединяются в гидрофильное ядро, а углеводородные радикалы образуют олефильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной (неполярной) средой (рис. 46, *б*). Число ассоциированных молекул в «обратных» мицеллах значительно ниже, чем в прямых, так как большие радикалы обеспечивают хорошую экранировку ядра уже при малых концентрациях.

При более высоких концентрациях ПАВ постепенно из сферических мицелл образуются пластинчатые мицеллы, в которых цепи располагаются более упорядочено (см. рис. 45, равновесие III). Такие мицеллы впервые были изучены Мак-Беном, поэтому они называются его именем (рис. 47). При еще больших концентрациях мицеллы стремятся принять объемные формы (рис. 47, *в*).

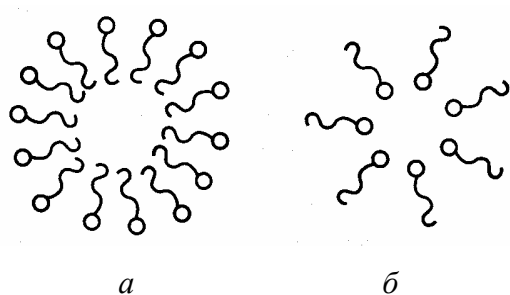


Рис. 46. Схемы сферических мицелл в растворителях: *а* — полярном; *б* — неполярном

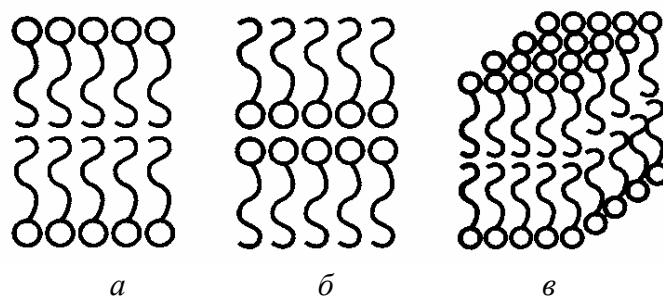


Рис. 47. Схема пластинчатых мицелл в растворителях: *а, в* — полярном; *б* — неполярном

Некоторые вещества, слабо растворимые или совсем нерастворимые в дисперсионной среде, приобретают способность растворяться в ней, если в систему введено достаточное количество ПАВ и произошло образование мицеллярного раствора. Например, неполярные вещества, практически нерастворимые в воде, входят во внутренние части прямых мицелл: как в ядро сферической мицеллы (рис. 48, *а*), так и между слоями пластинчатых мицелл (рис. 48, *б*). Например, частицы жира, раздвигая слои молекулярных цепей, оказываются внутри пластинчатых мицелл, что и определяет мощную способность мыла и различных синтетических моющих средств (СМС). Растворимость октана в 10%-м растворе олеата натрия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$  более чем в тысячу раз превышает растворимость этого неполярного углеводорода в воде. Такой процесс растворения нерастворимых веществ в концентрированных растворах ПАВ получил название **солюбилизации**.

Аналогичный механизм действия ПАВ имеет место при использовании их в качестве стабилизаторов суспензий, зелей, эмульсий (в этом случае используется также термин **эмульгатор**), т. е. разнообразных дисперсных систем, исходная природа которых лиофобная. Адсорбция ПАВ на поверхности частиц дисперсной фазы приводит к изоляции гидрофобного или просто нерастворимого материала от растворителя, при этом к растворителю оказываются обращены те фрагменты молекул ПАВ, которые близки по природе к растворителю (рис. 49).

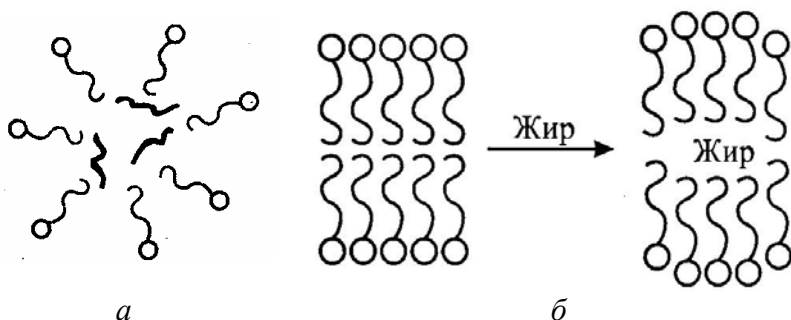


Рис. 48. Образование в полярном растворителе смешанных мицелл с неполярным веществом: *а* — прямых мицелл Гартли; *б* — мицелл Мак-Бена

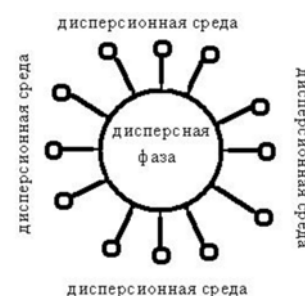


Рис. 49. Частицы дисперсной фазы, стабилизированные ПАВ

Происходит лиофилизация поверхности частиц системы, поверхностное натяжение на границе раздела фаз снижается во много раз, и система становится лиофильной. Таким образом, реализуется адсорбционно-сольватный фактор устойчивости дисперсных систем.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия : лаб. практикум : в 2 ч. Ч. 1 / Сост. В. Т. Фомичев и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2010. — 92 с.
2. Химия : лаб. практикум : в 2 ч. Ч. 2 / Сост. В. Т. Фомичев и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2010. — 96 с.
3. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учебник для технич. направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. — М. : Высшая школа, 2007. — 556 с. (также предыдущее издание: *Мингулина, Э. И.* Курс общей химии : учебник для студ. энергет. спец. вузов / Э. И. Мингулина, Г. Н. Масленникова, Н. В. Коровин, Э. Л. Филиппов ; под ред. Н. В. Коровина. — М. : Высшая школа, 1990. — 446 с.).
4. Задачи и упражнения по общей химии : метод. рекомендации для самостоят. подгот. к отчет. занятиям и экзамену по курсу химии / Сост. Ф. Т. Фомичев и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2007. — 92 с.
5. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка. — М. : Интеграл-ПРЕСС, 2008. — 728 с.
6. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для нехим. спец. вузов / Н. Л. Глинка. — М. : Интеграл-ПРЕСС, 2006. — 240 с.
7. *Дробашева, Т. И.* Общая химия : учеб. для вузов / Т. И. Дробашева. — Ростов н/Д. : Феникс, 2007. — 448 с.
8. *Мальшева, Ж. Н.* Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» : учеб. пособие / Ж. Н. Мальшева, И. А. Новаков. — Волгоград : ВолгГТУ, 2011. — 240 с.

Учебное электронное издание

**Кузнечиков** Олег Александрович

## ХИМИЯ

Учебное пособие

Начальник РИО *М. Л. Песчаная*

Редактор *Н. Э. Фотина*

Компьютерная правка и верстка *А. Г. Сиволобова*

Минимальные систем. требования:

PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0.

Подписано в свет 15.06.2016.

Гарнитура «Таймс». Уч.-изд. л. 6,0. Объем данных 2,1 Мбайт.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»

Редакционно-издательский отдел  
400074, Волгоград, ул. Академическая, 1  
<http://www.vgasu.ru>, [info@vgasu.ru](mailto:info@vgasu.ru)