

Д. Г. КНОРРЕ, Л. Ф. КРЫЛОВА, В. С. МУЗЫКАНТОВ

99

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
биологических факультетов университетов

УНУВ ЗАЛИ

Библиотечный фонд  
2820  
ИИИПИ



МОСКВА  
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»  
1981

ББК 24.5  
К53  
УДК 541

Рецензенты:

кафедра физической химии Кемеровского университета  
(зав. кафедрой проф. В. А. Михайлов) и проф. К. Мартинек (МГУ)

К53 Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.  
Физическая химия: Учеб. пособие для вузов. — М.:  
Высш. школа, 1981. — 328 с., ил.

В пер.: 1 р.

Учебное пособие предназначено для студентов первого года обучения.

Первая часть посвящена рассмотрению строения и состояния вещества. Во второй части книги излагается термодинамика и кинетика химических процессов.

Предназначается для студентов химических и биологических факультетов университетов.

К  $\frac{20503-238}{001(01)-81}$  47-81

1805000000

ББК 24.5  
541

Дмитрий Георгиевич Кнорре, Людмила Федоровна Крылова,  
Виталий Степанович Музыкантов

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор М. М. Поплавская. Мл. редакторы С. М. Ерохина и Т. С. Костян. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник Ю. Д. Федичкин. Технический редактор З. В. Нуждина. Корректор Р. К. Косинова.

ИБ № 2874

Изд. № Хим-661. Сдано в набор 10.07.80. Подп. в печать 04.06.81. Формат 60×90<sup>1/8</sup>. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 20,5 усл. печ. л. 20,5 усл. кр.-отт. 21,24 уч.-изд. л. Тираж 20 000 экз. Зак. № 637. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете ~~СССР~~ по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

© Издательство «Высшая школа», 1981

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие посвящено изложению трех основных разделов физической химии — строения вещества, химической термодинамики и химической кинетики — предназначенных для осмысленного восприятия неорганической, органической и аналитической химии. Оно составлено на основе курса лекций, читаемого авторами на протяжении ряда лет студентам первого курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, специализирующимся по химии и биологии. Главная особенность этого учебного пособия, отличающая его от многочисленных курсов физической химии, состоит в том, что оно написано для студентов первого курса. Поэтому изложение основных идей и понятий физической химии опирается на знания в объеме школьных программ по химии, физике и математике.

Курс состоит из двух частей. В первой части рассматривается строение вещества. Здесь проводится подход к химической системе как системе из взаимодействующих электронов и ядер, из которых формируются атомы, многоатомные частицы, а затем и макроскопические вещества. В неразрывной связи со строением описывается состояние соответствующих систем. С этой целью авторы отказались от традиционной компоновки материала. В частности, понятия внутренней энергии и энтропии вводятся в первой части курса в связи с изложением вопросов строения и состояния макроскопических систем. Это же касается некоторых понятий теории растворов, как представления о предельно разбавленном и идеальном растворе, которое связано именно с особенностями строения раствора, природой взаимодействия между частицами раствора. Вторая часть посвящена теории химического процесса. В ней рассматриваются термодинамика и кинетика химических реакций.

Создавая учебное пособие для студентов первого курса, авторы не имели возможности строго определить некоторые фундаментальные понятия, дать физическое обоснование и подробный математический вывод некоторых фундаментальных законов физической химии. Поэтому они считали необходимым хотя бы постулативно ввести эти законы и если не обосновать, то пояснить смысл вводимых понятий. Это позволило положить в основу курса квантовые и статистические законы и вести его изложение, опираясь на понятия о волновых функциях, молекулярных орбиталях, термодинамических потенциалах, коэффициентах активности, активированных комплексах.

Знакомство студентов с физической химией на начальном этапе химического образования позволяет более компактно рассматривать последующие дисциплины, избегая многочисленных, рассеивающих внимание теоретических отступлений, относящихся, по существу, к физической химии, но необходимых для изложения этих дисциплин на современном уровне. Более компактное построение цикла химических дисциплин особенно существенно для студентов-биологов, так как позволяет быстрее приступить к изучению биологической химии и молекулярной биологии, без знания которых, в свою очередь, становится невозможным изучение многих важнейших разделов биологии.

Однако авторы не пытались создать «особую» физическую химию для биологов, и, хотя в ряде случаев, в особенности в примерах, делается акцент на процессы, происходящие в биологических системах, изложение в целом носит общий характер. Опыт, накопленный в НГУ, показывает, что этот же курс с успехом может использоваться студентами химической специальности. Конечно, в этом случае предполагается, что на старших курсах студенты получат необходимые сведения по тем разделам физической химии, которые существенно базируются на знании основ теоретической физики и серьезного математического аппарата — квантовой химии, статистической термодинамики, теории сложных химических процессов и т. п.

Будучи убежденными, что вынесение физической химии в основу современного химического образования является велением времени, авторы отдают себе отчет в том, что предлагаемый ими вариант учебного пособия далек от оптимального, и будут признательны за любые замечания, касающиеся как общего плана курса, так и его деталей. Они с благодарностью примут их и учтут в своей дальнейшей деятельности.

# ЧАСТЬ I

## СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

---

### ГЛАВА I

#### СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

При изучении материального мира принято выделять исследуемый объект (мысленно или реально) и называть его *системой*, а все остальное рассматривать как *окружающую среду*. Система может быть изолирована от окружающей среды или взаимодействовать с ней. Она может состоять из отдельной частицы (молекулы, атома, электрона и т. д.) или из многих частиц (определенного количества газа, жидкости, твердого вещества и т. д.). Поведение системы полностью определяется природой образующих ее частиц, характером их взаимодействия между собой и системой с окружающей средой. Химическая система — это система, образованная из взаимодействующих ядер и электронов. Именно такие системы будут в центре рассмотренного настоящего курса.

Важнейшим понятием, характеризующим систему, является *состояние системы*. Под этим термином понимается совокупность всех свойств системы, которые обычно определяются некоторыми количественными характеристиками — *физическими величинами*. Между этими величинами существуют определенные связи, так что для однозначного определения состояния чаще всего необходим лишь их сравнительно ограниченный набор.

#### § 1.1. Состояния частиц

Строение и свойства веществ зависят от расположения и движения образующих их частиц. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть состояния отдельных частиц и наиболее общие характеристики движения, т. е. такие, которые не зависят от природы частиц. Существование этих свойств и связи между ними вытекают из законов механики.

Рассмотрим вращательное движение частицы относительно некоторого центра: материальная точка с массой  $m$  движется по окружности радиуса  $R$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$ . Даже такая примитивная система обладает большим числом разнообразных свойств. Из законов механики известно, что эта материальная точка

имеет постоянную по модулю, но изменяющуюся по направлению скорость  $v = \omega R$ . Движение точки характеризуется определенной величиной ускорения (центростремительное ускорение)  $\omega^2 R$ . Ей свойствен импульс  $p = mv = m\omega R$ .

Очень важной характеристикой вращательного движения является момент импульса, представляющий собой вектор  $\vec{M}$ , направленный вдоль оси, которая проходит через центр вращения и перпендикулярна плоскости орбиты (рис. 1).

В случае движения по окружности модуль этого вектора равен:

$$M = pR = m\omega R^2. \quad (1.1)$$

В более общем случае момент импульса можно найти как векторное произведение радиуса-вектора материальной точки и ее импульса  $\vec{M} = [\vec{R}, \vec{p}]$ . Векторным произведением двух векторов называется вектор, перпендикулярный обоим векторам и равный по величине произведению их модулей на синус угла между ними. Выбор направления вектора  $\vec{M}$  ясен из рис. 1.

Материальная точка обладает кинетической энергией

$$T = mv^2/2 = m\omega^2 R^2/2. \quad (1.2)$$

Важной величиной при описании вращения является момент инерции точки, равный произведению ее массы на квадрат расстояния до оси вращения:

$$I = mR^2. \quad (1.3)$$

Интересно отметить, что, пользуясь понятиями момента импульса и момента инерции, можно записать выражение для кинетической энергии в виде

$$T = \frac{m\omega^2 R^2}{2} = \frac{m^2 \omega^2 R^4}{2mR^2} = \frac{M^2}{2I}, \quad (1.4)$$

а для угловой скорости вращения

$$\omega = M/I. \quad (1.5)$$

Первое соотношение можно рассматривать, как аналог более общего уравнения для кинетической энергии

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.6)$$

а второе, как аналог соотношения  $v = p/m$ , так что момент импульса и момент инерции при вращении — аналоги импульса и массы частицы, совершающей поступательное движение.

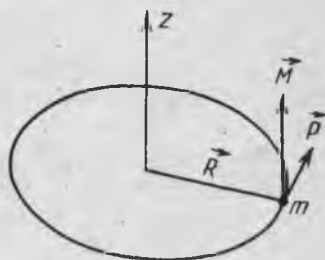


Рис. 1. Вращение материальной точки с массой  $m$  по окружности радиуса  $R$  вокруг оси  $Z$ :

$\vec{R}$  — радиус-вектор точки;  $\vec{p}$  — импульс;  $\vec{M}$  — момент импульса

Существенно, что, несмотря на огромное число различных свойств для частицы заданной массы  $m$ , все эти свойства с помощью соответствующих законов механики можно выразить через две величины, определяющие движение материальной точки, —  $\omega$  и  $R$ . Следовательно, для полной характеристики состояния системы совсем не обязательно задавать все ее свойства, а достаточно задать значения нескольких, в данном случае двух независимых величин, определяющих однозначно состояние системы. Выбор этих двух независимых величин можно сделать по-разному. Например, охарактеризовать систему ее энергией и моментом импульса. Тогда, наоборот,  $\omega$ ,  $R$ , а следовательно, и все другие величины, определяются через  $T$  и  $M$ . Действительно, из (1.4) определяется момент инерции, а отсюда с помощью (1.3) — радиус вращения  $R$ ; угловая скорость находится с помощью (1.5).

Выбор энергии и момента импульса в качестве независимых характеристик вращательного движения обладает очень важными преимуществами перед другими парами независимых величин. Прежде всего эти преимущества вытекают из фундаментальных законов сохранения, согласно которым энергия и момент импульса системы не изменяются, если система не взаимодействует с внешним миром (окружающей средой), а в случае взаимодействия сохраняются постоянными суммарные значения этих величин у всех участвующих во взаимодействии систем. Этого нельзя сказать о таких характеристиках вращения, как  $R$  и  $\omega$ . Действительно, в общем случае при вращении частицы движутся не по круговым орбитам, а, например, по эллиптическим, так что расстояние до центра вращения изменяется, а вместе с этим изменяется и угловая скорость.

Состояния систем с постоянными значениями энергии и импульса называются *стационарными состояниями*. Эти состояния существуют, если система не взаимодействует с окружающей средой.

При рассмотрении примера вращения частицы до сих пор использовались законы классической механики, которые имеют приближенный характер. В случае достаточно больших тел (макрообъектов) эти законы настолько хорошо описывают движение, что никакими доступными человеку измерениями невозможно обнаружить их неточность. Поэтому законы классической механики считались абсолютно верными вплоть до начала нашего века, пока не были открыты атомные явления, для которых эти законы оказались неприменимыми. Переход к системам атомного масштаба (*микросистемам*) потребовал создания новых более точных законов движения, которые составили основу квантовой механики.

При описании состояния микросистем — молекул, атомов, ядер, электронов и других элементарных частиц — уже нельзя пользоваться представлениями классической механики о перемещении частицы по определенной траектории, а следовательно, теряют смысл такие характеристики движения, как координата, скорость, угловая скорость и т. п. Согласно современной квантовой механике можно

говорить лишь о вероятности найти частицу в некоторой определенной области пространства. Вероятность  $dw$  найти частицу в некотором бесконечно малом объеме  $dV$  с координатами  $x, y, z$  может быть записана в виде произведения этого объема на некоторую величину  $\rho(x, y, z)$ , имеющую смысл «плотности» вероятности (вероятность, отнесенная к единице объема):

$$dw = \rho(x, y, z) dV. \quad (1.7)$$

Эта плотность, как и любые другие поддающиеся количественному описанию свойства частицы, может быть вычислена из так называемой волновой функции  $\psi(x, y, z)$ , которая однозначно определяет состояние частицы. Между плотностью вероятности и волновой функцией существует простое соотношение

$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2, \quad (1.8)$$

где  $|\psi(x, y, z)|$  — модуль волновой функции (сама функция может принимать не только вещественные, но и комплексные значения). Постулируется также, что функция  $\psi$  не изменяется скачкообразно ни в одной точке пространства (условие непрерывности). Интегрирование (1.7) по всему объему, в пределах которого в принципе может находиться частица, дает вероятность найти частицу где-либо в пределах этого объема. Но это есть достоверное событие, вероятность которого по определению равна 1. Следовательно,

$$\int |\psi|^2 dV = 1. \quad (1.9)$$

Это условие, накладываемое на волновую функцию, называют *условием нормировки*.

В основе квантовой механики лежит несколько постулатов, которые в отличие, скажем, от постулатов евклидовой геометрии не столь очевидны и наглядны. Соотношения (1.8) и (1.9) составляют содержание первого из этих постулатов. Согласно другому постулату каждой физической величине, характеризующей систему, ставится в соответствие некоторый оператор (некоторое действие над волновой функцией). Фундаментальную роль играет оператор полной энергии  $\hat{H}$  (оператор Гамильтона или просто гамильтониан), который имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z),$$

где  $m$  — масса частицы;  $\hbar$  — постоянная Планка, равная  $6,626 \times 10^{-34}$  Дж · с;  $U(x, y, z)$  — потенциальная энергия частицы.

Стационарные (не изменяющиеся во времени) волновые функции в квантовой механике находятся решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.10)$$

где  $E$  — полная энергия системы. Подробнее оно записывается как

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) = E\psi. \quad (1.11)$$

Поскольку функция  $\psi$  входит в это уравнение также и в виде своих производных, то уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением. Решить уравнение Шредингера — это значит найти такие функции  $\psi(x, y, z)$ , которые обращают это уравнение в тождество при заданном виде потенциала  $U(x, y, z)$ .

Рассмотрим, как выглядит решение уравнение Шредингера для простейшей системы — частицы с массой  $m$ , совершающей свободное прямолинейное движение вдоль оси  $Ox$  на отрезке  $(0, a)$ . На этом отрезке  $U = 0$ , а за его пределами  $U = \infty$  и  $\psi = 0$  (движение в бесконечно глубокой потенциальной яме). Уравнение Шредингера на отрезке  $(0, a)$  имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (1.12)$$

Из условия непрерывности следует, что  $\psi = 0$  при  $x = 0$  и  $x = a$ .

Непосредственной подстановкой в (1.11) можно убедиться, что решением является любая функция:

$$\psi = A \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} x, \quad (1.13)$$

где  $A$  — произвольная постоянная, причем  $\psi = 0$  при  $x = 0$ . Однако в общем случае функция (1.12) не обращается в нуль при  $x = a$ . Это имеет место, если полная энергия

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{8\pi^2m}, \quad (1.14)$$

где  $n$  — целое число. При таких значениях  $E$  (1.13) принимает вид

$$\psi = A \sin \pi n \frac{x}{a}.$$

т. е.  $\psi$  обращается в нуль и при  $x = 0$  и  $x = a$ .

Поскольку движение происходит на отрезке, то интегрирование по всему объему сводится к интегрированию по  $x$ ; тогда условие нормировки будет следующим:

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = 1.$$



Так как

$$\int_0^a \sin^2 \pi n \frac{x}{a} dx = \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos 2\pi n \frac{x}{a}\right) dx = \frac{a}{2},$$

то условие нормировки выполняется, если  $A$  равно  $\sqrt{2/a}$ . Окончательное выражение для волновой функции частицы:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} x. \quad (1.15)$$

Из (1.14) и (1.15) следует, что существует некоторый дискретный набор состояний частицы, каждому из которых соответствует определенное значение энергии. Состояние частицы однозначно задается, если задано число  $n$ , которое согласно (1.14) и (1.15) полностью определяет волновую функцию и тем самым все остальные характеристики частицы. Это число называют *квантовым числом*.

Дискретность набора состояний и допустимых значений энергии — важная особенность систем, подчиняющихся законам квантовой механики, и принципиальное отличие их от систем, подчиняющихся законам классической механики. В связи с этим и задание состояний с помощью квантовых чисел широко используется при описании состояний атомов и молекул.

Если частица (электрон, атом, молекула) находится в объеме размером, намного превышающим атомные, то расстояние между соседними допустимыми значениями энергии (*энергетическими уровнями*) очень мало, и поэтому дискретность не сказывается на поведении частицы. Однако ситуация кардинально меняется, если частица находится в потенциальной яме размера порядка атомных. Для электрона, масса которого равна  $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$  кг, в яме шириной  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10}$  м) согласно (1.14)

$$E = n^2 \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} (10^{-10})^2} = n^2 6,025 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = n^2 37,7 \text{ эВ}^*.$$

Расстояние между самыми низкими уровнями энергии с  $n = 1$  и  $n = 2$  составляет 111 эВ. Для сравнения, средняя энергия одной одноатомной частицы равна  $(\frac{3}{2}) kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>, что при комнатной температуре составляет всего  $6,213 \cdot 10^{-21}$  Дж, т. е. 0,039 эВ. В этом случае дискретность значений энергии играет решающую роль при описании

---

\* эВ — электронвольт, единица, принятая в физике для выражения энергий отдельных частиц, равная энергии, приобретаемой электроном, ускоренным электрическим полем с разностью потенциалов, т. е. напряжением, 1 В.

свойств частиц. Заметим, что описанная ситуация имеет прямое отношение к таким важнейшим для химии системам, как электрон в атоме или молекуле или атом, входящий в состав молекулы. В этих системах частица как раз ограничена в своем движении столь малыми расстояниями. Конечно потенциальная энергия как функция расстояния в этих системах не может быть представлена в виде прямоугольной потенциальной ямы, она является более гладкой функцией расстояния, и за счет этого и расстояния между соседними энергетическими уровнями несколько меньше. Так, для электрона в атоме водорода разность энергий между самым низким и следующим по шкале энергий уровнем составляет 10,2 эВ. Однако это не меняет качественной картины — расстояние между энергетическими уровнями для микрочастицы, движущейся в пределах системы атомного размера, велико по сравнению со средним значением для энергии поступательного движения.

Теперь рассмотрим квантовомеханический ротатор — систему, совершающую вращательное движение (вращающаяся молекула, электрон в поле атомного ядра). Решение уравнения Шредингера для такой системы требует более сложного математического аппарата и дается в курсах квантовой механики. Здесь будет приведен лишь конечный результат этого решения.

Наиболее существенной характеристикой ротатора служит его момент импульса. Момент импульса — это вектор, направленный вдоль оси вращения и поэтому должен быть охарактеризован по модулю и направлению. Квантовая механика допускает одновременное задание модуля момента импульса и его проекции на какую-либо одну координатную ось, скажем ось  $Oz$ . Оказывается, что модуль момента импульса может принимать дискретные значения, описываемые соотношением

$$|M| = \hbar \sqrt{n(n+1)}, \quad (1.16)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $n$  — любое целое неотрицательное число\*. При этом проекция момента импульса на ось  $Oz$  может принимать значение

$$M_z = \hbar n_z, \quad (1.17)$$

где  $n_z$  — целое число, не превышающее по абсолютной величине  $n$ .

Таким образом,  $n_z$  удовлетворяет неравенству

$$-n \leq n_z \leq n \quad (1.18)$$

и при заданном  $n$  может принимать  $2n + 1$  разных значений, т. е. существует  $2n + 1$  различных состояний ротатора, обладающих одним и тем же значением модуля момента импульса.

---

\* В случае внутреннего момента импульса, присущего элементарным частицам, — спина — возможны полуцелые значения  $n$ , т. е.  $1/2, 3/2$  и т. д.

## § 1.2. Взаимодействие и энергия

Всякая система характеризуется определенным строением и степенью организации. Описать систему — это значит дать представление о ее строении. Например, описание молекулы должно включать характеристику расположения одних атомов этой молекулы относительно других. Однако система с определенным строением может существовать только в том случае, если между частями этой системы имеется *взаимодействие*. Чтобы не просто описать строение системы, но и понять, почему она так устроена, необходимо объяснить, какие взаимодействия приводят к такому строению.

В основе взаимодействий, существенных для образования химических соединений и их превращений главным образом лежат взаимодействия электрических зарядов, в первую очередь электростатические\*. Сила  $F$ , действующая между двумя точечными зарядами  $Q_1$  и  $Q_2$ , находящимися в вакууме на расстоянии  $r$  друг от друга, по закону Кулона равна:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.19)$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная, равная в системе СИ  $8,854 \times 10^{-12} \text{ А}^2 \cdot \text{с}^4 \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{кг}^{-1}$  ( $1/4\pi$  в системе СГСЕ). Вокруг точечного заряда  $Q$  существует электрическое поле, которое может быть охарактеризовано напряженностью поля, т. е. силой, действующей на единичный заряд. Напряженность электрического поля по закону Кулона равна

$$E = Q/4\pi\epsilon_0 r^2. \quad (1.20)$$

Говоря об определяющей роли электростатических взаимодействий в химии, следует иметь в виду, что в природе вообще не так уж много фундаментальных (не зависящих друг от друга) типов взаимодействий. Это (помимо электромагнитных взаимодействий) гравитационные взаимодействия и еще не понятые до конца два типа взаимодействий между элементарными частицами. Последние действуют только на очень малых расстояниях порядка размера атомных ядер и никакой ощутимой роли за пределами этих расстояний не играют. Гравитационные взаимодействия слишком малы для отдельных атомов и молекул. По закону Ньютона сила  $F$ , с которой притягиваются две точечные массы  $m_1$  и  $m_2$  на расстоянии  $r$ , равна:

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

где  $G$  — гравитационная постоянная, равная в системе СИ  $6,672 \times 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$ . Отсюда, например, для двух протонов отношение силы гравитационного притяжения и кулоновского отталкивания составляет величину

\* В некоторых случаях на свойства химических соединений и протекание химических реакций оказывает влияние магнитное поле.

$$\frac{F_{\text{гран}}}{F_{\text{кул}}} = 4\pi\epsilon_0 G \frac{m_p^2}{e^2} = 4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6,672 \cdot 10^{-11} \frac{1,67^2 \cdot 10^{-54}}{1,6 \cdot 10^{-38}} = 8,1 \cdot 10^{-37}.$$

Следовательно, для частиц атомного размера сила гравитационного притяжения неизмеримо меньше, чем сила кулоновского взаимодействия. Гравитационные силы могут играть сколь-нибудь заметную роль лишь в том случае, когда хотя бы одно из тел имеет астрономические масштабы.

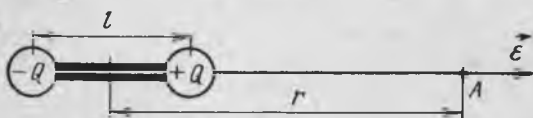


Рис. 2. Схема к определению напряженности поля  $\mathcal{E}$  в точке на оси диполя

Электростатические взаимодействия проявляются, если частицы содержат в себе электрические заряды, хотя бы и скомпенсированные.

Простейшей моделью системы, содержащей электрические заряды, но в целом электронейтральной, является так называемый *электрический диполь*. Он представляет собой два равных по величине, но различных по знаку заряда  $Q$ , находящихся на некотором расстоянии  $l$  друг от друга. Линия, соединяющая заряды, является осью диполя. Положительным направлением вдоль оси диполя считается направление от отрицательного заряда к положительному. Вокруг диполя, как и вокруг точечного заряда, существует электрическое поле. Найдем в качестве примера величину напряженности поля диполя в точке  $A$ , находящейся на расстоянии  $r$  от центра диполя по его оси (рис. 2). Она получается сложением напряженностей, создаваемых отдельными точечными зарядами, составляющими диполь:

$$\mathcal{E} = -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 (r + l/2)^2} + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 (r - l/2)^2} = \frac{2Qlr}{(r^2 - l^2/4)^2}.$$

На достаточно большом расстоянии от диполя, когда можно пренебречь в знаменателе величиной  $l^2/4$  по сравнению с  $r^2$ , напряженность поля не зависит по отдельности от заряда  $Q$  и расстояния между разноименными зарядами  $l$ , а является только функцией их произведения  $Ql$ . Эта величина называется *электрическим*, или *дипольным*, *моментом*:  $\vec{p}_e = Ql$ . Дипольный момент — вектор и, как видно из определения, направлен от отрицательного заряда к положительному\*.

Из сказанного следует, что на достаточно большом удалении от диполя ( $r \gg l$ ) создаваемая им напряженность электрического поля равна

$$\mathcal{E} = \frac{2p_e}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (1.21)$$

\* В химической литературе часто принимают противоположное направление вектора дипольного момента, соответствующее направлению смещения электронной плотности.

видно, что напряженность электрического поля диполя убывает обратно пропорционально третьей степени расстояния от диполя, т. е. падает резко, чем напряженность поля, создаваемого точечным зарядом.

Аналогичным образом можно рассмотреть взаимодействие между двумя диполями. Пусть для простоты оба диполя находятся на общей оси, как это показано на рис. 3, на котором приведены параметры рас-

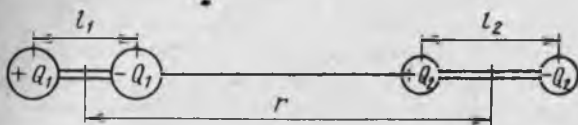


Рис. 3. Схема к определению силы взаимодействия двух диполей, находящихся на одной оси

смотриваемой системы (заряды и расстояния). Суммируя все четыре силы кулоновского взаимодействия между парами точечных зарядов и полагая  $r \gg l_1, l_2$ , подобно предыдущему случаю, можно получить

$$F = - \frac{3p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^4}. \quad (1.22)$$

Таким образом, сила взаимодействия между двумя диполями убывает обратно пропорционально четвертой степени расстояния. Характер этой зависимости сохраняется при любой взаимной ориентации диполей, но в выражение для напряженности поля диполя и силы взаимодействия между диполями входят углы, характеризующие их ориентацию в пространстве.

Проведенное рассмотрение демонстрирует, что в более сложной организованной системе характер взаимодействия может существенно отличаться от простого кулоновского взаимодействия — в выражение для силы взаимодействия не входит заряд частиц, вместо него электрические свойства участников взаимодействия характеризуются дипольным моментом. Изменяется показатель степени в выражении, дающем зависимость взаимодействия от расстояния. Однако природа взаимодействия остается прежней — это кулоновские взаимодействия между электрическими зарядами.

Важнейшей характеристикой взаимодействия служит *энергия взаимодействия*. Закон сохранения энергии является одним из самых фундаментальных законов природы. Отклонения от этого закона наблюдаются лишь в тех случаях, когда происходит взаимопревращение массы и энергии в соответствии с законом Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии. Связь между массой и энергией дается соотношением

$$E = mc^2, \quad (1.23)$$

где  $c$  — скорость света. Такое взаимопревращение происходит, например, при ядерных реакциях и превращениях элементарных ча-

стиц. При химических превращениях как масса, так и энергия сохраняются.

Говоря об энергии, следует подчеркнуть, что абсолютное значение можно строго приписать лишь изменению энергии системы, сопровождающему то или иное изменение состояния системы (изменение состояния системы называют обычно *процессом*, происходящим в системе). Приписать некоторое значение энергии начальному или конечному состоянию системы можно лишь, выбрав некоторое условное начало отсчета энергии, т. е. приписав произвольно некоторому состоянию энергию, равную нулю. Например, для описания энергии взаимодействия между отдельными частями системы обычно принимают за нуль энергию этих частей в отсутствие взаимодействия, т. е. когда эти части достаточно удалены друг от друга и не обладают кинетической энергией.

Рассмотрим энергию взаимодействия двух точечных разноименных зарядов. Рассчитаем изменение энергии при удалении этих зарядов от некоторого расстояния  $r$  до бесконечности. Для этого нужно приложить к одному из зарядов силу, направленную навстречу силе кулоновского взаимодействия. Чтобы переместить один из зарядов на бесконечно малое расстояние  $dr$ , нужно совершить работу, равную произведению силы на перемещение. При этом произойдет увеличение энергии перемещаемого заряда:

$$dE = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr. \quad (1.24)$$

Полное изменение энергии, которое представляет собой разность энергий на расстоянии бесконечность и на расстоянии  $r$ , получается интегрированием (1.24) по  $r$ :

$$E(\infty) - E(r) = - \int_r^{\infty} \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r'^2} dr' = \left. \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \right|_r^{\infty} = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Если положить в соответствии со сказанным энергию  $E(\infty) = 0$ , то энергию взаимодействия на расстоянии  $r$  можно записать в виде

$$E(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.25)$$

Соотношение (1.24) представляет собой частную форму общей связи между силой и энергией, характеризующей взаимодействие:

$$dE = - F dr \quad \left( F = - \frac{dE}{dr} \right). \quad (1.26)$$

Пользуясь ею, можно, например, получить энергию взаимодействия двух электрических диполей. Подставляя величину силы взаимодействия (1.22) и проводя интегрирование от произвольного расстояния  $r$  до  $\infty$ , а также принимая за нуль энергию взаимодействия на бесконечности, получаем

$$E(r) = \int_r^{\infty} -\frac{3p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^4} dr = -\frac{p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (1.27)$$

Как было показано на примере частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме, частицы атомного размера не могут иметь любое заданное значение энергии — существует дискретный набор разрешенных значений энергии. Среди них существует некоторое минимальное значение энергии. Соответствующее этому значению энергии состояние называется *основным состоянием*. Все остальные состояния с более высокими значениями энергии называются *возбужденными*. Возбужденные состояния отдельной изолированной системы (атома, молекулы) неустойчивы, и рано или поздно происходит переход системы в основное состояние, причем избыточная энергия отдается окружающей среде, чаще всего в виде кванта электромагнитного излучения.

В целях наглядности очень часто используют *энергетические диаграммы*, на которых энергию того или иного состояния изображают горизонтальной черточкой. Положение черточки по высоте в определенном масштабе соответствует энергии системы. Самая низкая черточка определяет основное состояние. В связи с этим способом изображения энергии существует и широко используется термин *энергетический уровень* системы. Этот термин не несет в себе никакой дополнительной информации и просто обозначает некоторое допустимое значение энергии рассматриваемой системы.

### § 1.3. Макроскопические системы и их состояние

Реально в химических исследованиях никогда не приходится иметь дело с отдельным атомом или отдельной молекулой. Исследователь всегда оперирует со скоплением огромного числа атомов или молекул — с *веществом*. Системы, в которых каждый сорт атомов или молекул представлен большим числом экземпляров, называют *макроскопическими системами*. При рассмотрении таких систем становится нереальным и нецелесообразным описывать по отдельности состояние каждой из большого числа одинаковых частиц. Поэтому для описания состояния системы обычно используют величины, характеризующие систему как целое. Совокупность всех таких величин называется *микроскопическим состоянием* системы.

Примерами таких величин могут служить температура, давление, объем, внутренняя энергия (см. § 9.2). Как и при описании состояния отдельных частиц, нет необходимости пытаться задать все свойства системы в целом. Всегда имеется некоторое минимальное число свойств, которые нужно задать, чтобы охарактеризовать состояние системы, а все остальные получаются с помощью соответствующих законов физики как их функции. Известно, например, что для идеального газа выполняется уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pV = nRT, \quad (1.28)$$

Уравнение Клайперона — Менделеева  
15, 111  
— Михаэлиса 312  
— Нернста 258  
— состояния 132, 135  
— Шредингера 8  
Условие нормировки квантовомеханическое 7  
— — статистическое 16

Фаза 129  
— переменного состава 169  
— постоянного состава 169  
Фазовый переход 197 сл  
Фаз правило 200  
Фактор Ланде 89  
Фарадея число 126  
Фотохимические реакции 287 сл  
Функция состояния 133

Химическая индукция 306 сл  
— индуктор 306  
Химическая переменная 165  
— — удельная 170  
Химическая связь 52 сл  
— — длина 59  
— — кратность 63  
— — углы 68 сл  
— — энергия 59, 134  
— — разрыва 134  
— — сопряжение 73 сл  
— —  $\delta$ -связь 60  
— —  $\pi$ -связь 61  
Химический потенциал 199 сл  
Химическое равновесие 175, 215 сл  
Химический сдвиг 159  
Хлор-серебряный электрод 263  
Хунда правило второе 44  
— — первое 41

Цепная реакция 307, 314 сл  
— — длина цепи 316  
— — зарождение цепи 316  
— — ингибирование 317  
— — иницирование 317  
— — обрыв цепи 316  
— — продолжение цепи 316

Число Авогадро 16  
— Фарадея 126

Шредингера уравнение 8 сл

ЭДС элемента 255 сл  
Экзотермическая реакция 212  
Экстенсивная величина 132  
Экстинкции молярный коэффициент 147  
Электрический момент 12  
Электролитический ключ 255  
Электролиты 125 сл  
— сильные 125

Электролиты слабые 125  
Электродный потенциал 254 сл, 257  
— — стандартный 258  
Электроды 255, 260 сл  
— второго рода 262  
— каломельный 262  
— первого рода 261  
— сравнения 262  
— стандартный водородный 258  
— стеклянный 263  
— хлор-серебряный 263  
Электрон 18, 29 сл  
— неспаренный 39  
Электроны спаренные 39  
Электронная конфигурация атома 41 сл  
Электронное облако 34  
Электронные состояния 92, 150 сл  
— спектры 150 сл  
Электронный парамагнитный резонанс 158 сл  
Электронный слой 42  
Электроотрицательность 80 сл  
Электропроводность эквивалентная 126  
Электрофильная частица 287  
Элемент 20  
— электронная конфигурация атома 41 сл  
Элементарная химическая реакция 265 сл  
Элементарная ячейка 116  
Элементарный акт 266 сл  
Эндотермическая реакция 212  
Энергетические диаграммы 15  
— уровни 9, 15  
— — вырожденные 32  
Энергия активации 272 сл  
— — истинная 268  
Энергия взаимодействия 13  
— внутрениая 133 сл  
— разрыва химической связи 134  
— термического возбуждения 133  
— химической связи 59, 134  
Энергия Гельмгольца 194 сл  
Энергия Гиббса 194 сл  
— — активации 271  
— — вещества 216  
— — образования соединения 217  
— — реакции 217  
— — стандартное значение 216  
Энтальпия 135  
— активации 271  
— образования 213  
— реакции 212  
Энтропия 136 сл )  
— активации 271  
— стандартное значение 193  
Эффект Зеемана 91

Ядерный магнитный резонанс 158 сл

2820



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Часть I. Строение и состояние вещества</b>	
<b>Глава I.</b> Состояние химических систем . . . . .	4
§ 1.1. Состояние частиц . . . . .	4
§ 1.2. Взаимодействие и энергия . . . . .	11
§ 1.3. Макроскопические системы и их состояние . . . . .	15
<b>Глава II.</b> Атомное ядро . . . . .	18
§ 2.1. Элементарные частицы, составляющие атом . . . . .	18
§ 2.2. Атомное ядро. Изотопы . . . . .	20
§ 2.3. Радиоактивный распад . . . . .	23
§ 2.4. Применение изотопов в химических и биологических исследованиях. Метод меченых атомов . . . . .	27
<b>Глава III.</b> Строение и состояния атома . . . . .	29
§ 3.1. Атом водорода. Атомные орбитали . . . . .	29
§ 3.2. Многоэлектронные атомы . . . . .	38
§ 3.3. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов . . . . .	44
§ 3.4. Возбужденные и ионизованные атомы . . . . .	47
§ 3.5. Гибридные атомные орбитали . . . . .	49
<b>Глава IV.</b> Многоатомные частицы. Химическая связь . . . . .	52
§ 4.1. Основные типы многоатомных частиц. Ионы. Свободные радикалы. Комплексы . . . . .	52
§ 4.2. Молекулярные орбитали . . . . .	54
§ 4.3. Двухатомные частицы. $\sigma$ - и $\pi$ -связи . . . . .	59
§ 4.4. Ковалентность атомов . . . . .	64
§ 4.5. Углы между связями в многоатомных молекулах . . . . .	68
§ 4.6. Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронно-дефицитные частицы. Сопряженные кратные связи . . . . .	72
§ 4.7. Комплексные соединения . . . . .	76
<b>Глава V.</b> Электрические и магнитные свойства молекул . . . . .	79
§ 5.1. Распределение электрического заряда в молекуле . . . . .	79
§ 5.2. Поляризуемость молекул . . . . .	83
§ 5.3. Поляризация вещества и диэлектрическая постоянная . . . . .	85
§ 5.4. Магнитные свойства атомов и молекул . . . . .	87
<b>Глава VI.</b> Состояния многоатомных частиц . . . . .	91
§ 6.1. Степени свободы многоатомных частиц . . . . .	91
§ 6.2. Энергетические уровни многоатомных частиц . . . . .	95
§ 6.3. Внутреннее вращение и конформации молекул . . . . .	98
<b>Глава VII.</b> Нековалентные взаимодействия . . . . .	100
§ 7.1. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия . . . . .	101
§ 7.2. Водородная связь . . . . .	106
§ 7.3. Взаимодействие ионов . . . . .	109
<b>Глава VIII.</b> Строение макроскопических систем . . . . .	111
§ 8.1. Газы . . . . .	111
§ 8.2. Жидкости . . . . .	112
§ 8.3. Твердое тело. Кристаллы . . . . .	115
§ 8.4. Растворы . . . . .	120
§ 8.5. Растворы электролитов . . . . .	124
<b>Глава IX.</b> Состояния макроскопических систем . . . . .	128
§ 9.1. Параметры состояния и уравнение состояния . . . . .	130
§ 9.2. Внутренняя энергия . . . . .	133
§ 9.3. Энтропия . . . . .	136
§ 9.4. Состав растворов . . . . .	139
§ 9.5. Парциальные молярные величины . . . . .	142
<b>Глава X.</b> Физические методы исследования строения вещества . . . . .	146
§ 10.1. Электромагнитное излучение и вещество . . . . .	146
§ 10.2. Электронная спектроскопия . . . . .	150
§ 10.3. Колебательная спектроскопия . . . . .	155
§ 10.4. Магнитная радиоспектроскопия . . . . .	156
§ 10.5. Рентгеноструктурный анализ . . . . .	159