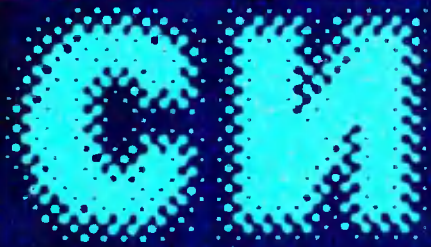


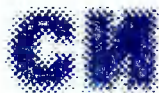
Б. Д. Степин

Применение
МЕЖДУНАРОДНОЙ
СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ
ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН
В ХИМИИ



Б. Д. Степин

Применение
**МЕЖДУНАРОДНОЙ
СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ
ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН
В ХИМИИ**



Москва
«Высшая школа»
1990

ББК 30.10
С 79
УДК 389

Рекомендовано к изданию
Государственным комитетом СССР
по народному образованию

Рецензенты — проф. Л. А. Николаев (Московский институт инженеров железнодорожного транспорта) и проф. Е. Я. Нейман (НПО «Спектр», ГНПИЛКП)

Степин Б. Д.
С 79 **Применение Международной системы единиц физических величин в химии: Практ. пособие. — М.: Высш. шк., 1990. — 96 с.: ил.**
ISBN 5-06-001567-X

В пособии изложены правила использования Международной системы единиц в химии. Приведены также допускаемые в несистемные традиционные единицы измерения. Рекомендации ИЮПАК адаптированы к особенностям отечественной химической терминологии.

Для широкого круга научных и инженерно-технических работников преподавателей, студентов вузов и учащихся техникумов.

2004010000—210
С — 001(01)—90 148—90

ББК 30.10
531.7

Степин Борис Дмитриевич

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В ХИМИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор В. Н. Бораненкова
Мл. редактор Л. С. Макаркина
Художественный редактор Е. Д. Косырева
Художник Н. Н. Анкушин
Технический редактор З. В. Нуждина
Корректор В. В. Кожуткина

ИБ № 8589

Изд. № Хим-910. Сдано в набор 07.09.89. Попа в печать 21.02.90. Формат 60×90^{1/16}.
Бум. оф. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 6,00 усл. печ. л. 12,25 усл.
кр.-отт. 6,21 уч. изд. л. Тираж 35 000 экз. Зак. № 506. Цена 30 коп.
Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Госкомпечати СССР, 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

ISBN 5-06-001567-X

© Б. Д. Степин, 1990

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. Общие рекомендации по применению физических величин	9
1.1. Обозначение физических величин	9
1.2. Написание наименований единиц физических величин	14
Глава 2. Количество вещества, масса и концентрация	17
2.1. Количество вещества	17
2.2. Масса	20
2.3. Концентрация	23
2.4. Степень чистоты вещества	27
Глава 3. Энергетические и термодинамические физические величины	29
3.1. Энергия	29
3.2. Количество теплоты	33
3.3. Работа	34
3.4. Температура	35
3.5. Энтальпия	39
3.6. Энтропия	39
3.7. Энергия Гиббса	40
3.8. Энергия Гельмгольца	41
3.9. Теплоемкость вещества	41
3.10. Стандартное состояние вещества	42
3.11. Термодинамическая система знаков	43
3.12. Активность	44
3.13. Химический потенциал	45
3.14. Ионная сила раствора	46
3.15. Сумма по состояниям системы	46
3.16. Осмотический коэффициент	46
Глава 4. Геометрические, механические и кинематические физические величины	47
4.1. Время	47
4.2. Длина, диаметр и радиус	48
4.3. Площадь	48
4.4. Давление	49
4.5. Объем	50
4.6. Плотность	52
4.7. Скорость	53
4.8. Сила	54
4.9. Твердость	56
4.10. Вязкость	56
4.11. Диффузия. Коэффициент диффузии	57
4.12. Поверхностное натяжение	58
Глава 5. Константы химических и фазовых равновесий	59
5.1. Фаза, компонент, вариантность системы	59
5.2. Константа химического равновесия	59
5.3. Водородный и гидроксидный показатели	62
5.4. Константы образования комплекса	63

5.5	Константы фазовых равновесий	64
5.6	Константа скорости гомогенных химических реакций	67
Глава 6. Физические величины, применяемые в электрохимии		67
6.1	Сила тока	67
6.2	Количество электричества	68
6.3	Электрическое напряжение	68
6.4	Электрический потенциал	69
6.5	Электродный потенциал	69
6.6	Электрохимический эквивалент вещества	71
6.7	Электрическое сопротивление	72
6.8	Электрическая подвижность	73
6.9	Напряженность электрического поля	74
6.10	Емкость электрическая	74
Глава 7. Атомы, молекулы, химические реакции		75
7.1	Масса атомов и молекул	75
7.2	Заряд элементарных частиц	76
7.3	Радиусы атомов и ионов	77
7.4	Импульс частицы	77
7.5	Магнитная восприимчивость	78
7.6	Спинный и орбитальный магнитные моменты	79
7.7	Электрический момент диполя	79
7.8	Параметр расщепления, волновое число	80
7.9	Квантовые числа	80
7.10	Электроотрицательность	82
7.11	Знаки химической и межмолекулярной связей	82
7.12	Основные знаки химических реакций, их порядок и степень законченности	83
Глава 8. Ионизирующее излучение		86
8.1	Радиоактивность вещества	86
8.2	Доза излучения	87
8.3	Плотность потока ионизирующих частиц	68
Глава 9. Электромагнитное излучение		89
9.1	Поток электромагнитного излучения	89
9.2	Поглощение света	90
9.3	Преломление света	91
9.4	Показатель отражения световой волны	92
9.5	Угол оптического вращения	92
Список литературы		93
Приложение		94

ПРЕДИСЛОВИЕ

Международная система единиц (международное сокращенное название SI по первым буквам наименования *Système International*, в русской транскрипции СИ) была принята в 1960 г. на XI Генеральной конференции по мерам и весам и уточнена на последующих конференциях.

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 марта 1981 г. № 1449 Международная система единиц введена у нас в стране с 1 января 1982 г. в виде ГОСТ 8.417—81.

Современная международная система единиц — это совокупность опробованных и принятых на практике в каком-то интервале времени нормативных и рекомендуемых правил.

Международная система единиц была необходима для унификации терминов, символов и единиц физических величин. Существовавшие в разных странах и даже в пределах одной страны многочисленные системы физических величин, применявшиеся в химии, затрудняли общение химиков и физиков, мешали совершенствованию народного образования.

В химии больше, чем в другой науке, сохранилось значительное число устаревших наименований физических величин, терминов и символов, отличающихся от рекомендаций ИЮПАК и требований СИ (ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии, членами этой организации являются научные учреждения многих стран, в том числе с 1930 г. АН СССР).

В пособие включены наряду с единицами СИ и традиционные единицы, замена которых единицами СИ не вызвана острой необходимостью и достаточно обоснованной целесообразностью. Стандарт (ГОСТ 8.417—81) допускает в известных пределах применение таких единиц, называя их внесистемными.

Количество используемых единиц, символов и терминов отличается столь большим разнообразием, возрастающим с каждым годом, что объединить их в единую систему стало очень трудной задачей. Поэтому в настоящее руководство не включены, как правило, единицы, применяемые в узких специальных разделах химии.

Автор выражает признательность рецензентам д-ру хим. наук Е. Я. Нейману и д-ру хим. наук, проф. Л. А. Николаеву, внимательно прочитавшим рукопись и внесшим много конкретных предложений. Автор будет благодарен всем читателям, которые своими замечаниями помогут исправить погрешности, дополнить и улучшить формулировки в настоящем руководстве.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Химическая форма движения материи (процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и структуры) исследуется и познается путем измерения физических свойств или физических величин, присущих каждому веществу. О значении измерений Д. И. Менделеев сказал следующее: «В природе мера и вес суть главные орудия познания. Наука начинается тогда, когда начинают измерять».

Современная химия стала точной наукой благодаря возможности установления точных количественных отношений между физическими величинами, отражающими объективные законы природы.

Физической величиной называют свойство, общее в качественном отношении для многих веществ, фаз и систем, но индивидуальное в количественном отношении для конкретного вещества, конкретной фазы или системы.

Например, той или иной плотностью обладают разные вещества, но каждое из них имеет вполне определенную плотность. В частности, у $KMnO_4$ плотность при $20^\circ C$ равна $2,70 \text{ г/см}^3$, а у Au — $19,3 \text{ г/см}^3$. Из приведенного примера следует, что одна и та же физическая величина, как вполне определенное свойство, будет при равных единицах измерения для разных веществ, фаз и систем отличаться от себе подобной своим размером.

Размером физической величины конкретного вещества, фазы или системы называют количественное содержание в них свойства, соответствующее понятию физическая величина.

Изучение химических явлений и их закономерностей, использование этих закономерностей в технологии производства различных химических веществ и материалов связано с измерением физических величин. Измерить же любую физическую величину — это значит опытным путем установить, сколько раз в физической величине содержится некоторая элементарная порция, называемая единицей измеряемой величины. Выбор такой единицы произволен и закрепляется соответствующими международными соглашениями или ГОСТом. Иначе говоря, единицей физической величины является заданная по размеру физическая величина, принятая в качестве основы для количественной оценки всех аналогичных физических величин. Например, в качестве единицы массы вещества применяют килограмм, грамм, миллиграмм. Таким образом, у одной и той же физической величины может существовать несколько единиц, отличающихся друг от друга размером. Однако размер конкретного свойства остается неизменным при использовании различных единиц. В частности, размер массы покоя нейтрона, равной $1,67498 \cdot 10^{-27}$ кг, будет таким же, что и размер массы покоя нейтрона, равной $1,67495 \cdot 10^{-21}$ мг.

В любой системе единиц всегда имеется лишь одна основная единица данной физической величины. Когда же использование ее по размеру становится практически неудобным, то применяют десятичные либо кратные, либо дольные единицы от основных единиц СИ (см. приложение, табл. 3).

Значение физической величины — это оценка ее размера в виде некоторого числа принятых для ее измерения единиц.

Например, 15 г — числовое значение массы некоторого вещества, 100 К — числовое значение температуры и т. п. Не следует вместо терминов «размер», «значение» применять термин «величина». Например, нельзя писать «величина давления», «величина количества вещества», так как эти свойства (давление, количество вещества) сами являются величинами.

Не рекомендуется подменить наименование физической величины, как свойства, наименованием ее единиц. Например, нельзя вместо «масса вещества» говорить о «количестве граммов вещества», вместо «объема вещества» — о «числе литров вещества».

К обозначению единиц и их наименований нельзя добавлять буквы (слова), указывающие их физическую величину или объект. Например, пм (погонный метр); % массовый (массовый процент); % объемный (объемный процент). Во всех таких случаях слова следует присоединять к наименованию величины. Например, погонная длина 5 м, массовая доля 10 %, объемная доля 5 %.

Совокупность единиц физических величин принято называть системой единиц. Единицы физических величин, входящие в систему и условно принятые в качестве независимых друг от друга единиц, образуют основные единицы системы (табл. 1).

Число основных физических величин системы в принципе может быть любым. В свое время Гауссом была предложена система, включающая только три физических величины: длину, время и массу. Гаусс исходил из того, что формой существования всех видов материи являются пространство и время, а важной характеристикой вещества является масса.

Физические величины, входящие в систему, но определяемые через основные величины этой системы, получили название производных величин системы. Связь производной величины с основными величинами системы передается формулой размерности физической величины, в которой коэффициент пропорциональности принят равным единице. Размерность физической величины, как и сама величина, не зависит от выбора единиц измерения. Размерность производной физической величины представляет собой произведение размерностей основных физических величин (табл. 1), возведенных в соответствующие степени.

Нельзя писать и говорить «размерность энергии — джоуль на моль» или «ньютон — единица размерности силы». Правильно: «единица энергии — джоуль на моль», «ньютон — единица силы».

Размерности физических величин обозначают прописными буквами латинского или греческого алфавита. В формулах размер-

ностей символы размерностей основных физических величин следуют в порядке: $LMTI\Theta NJ$ (см. табл. 1).

Таблица 1. Название и обозначение основных единиц СИ

Физическая величина	Название единицы	Символ	Обозначение		Размерность
			русское	международное	
Время	секунда	$t; l$	с	s	T
Длина	метр	l	м	m	L
Количество вещества	моль	n	моль	mol	N
Масса	килограмм	m	кг	kg	M
Сила света	кандела	J	кд	cd	J
Термодинамическая температура	кельвин	T	К	K	Θ
Электрический ток	ампер	I	А	A	I

Например, размерность плотности $\dim \rho = L^{-3} M$, размерность объема $\dim V = L^3$, размерность энергии $\dim E = L^2 M T^{-2}$ и т. п. Обозначение \dim — производное от англ. dimension — размер, размерность.

В общем виде размерность любой физической величины X может быть выражена равенством

$$\dim X = L^a M^b T^c I^d \dots,$$

где $a, b, c, d \dots$ — целые числа, показатели размерностей физической величины X .

Физическая величина, в размерности которой хотя бы одна из основных физических величин возведена в степень, не равную нулю, называется размерной физической величиной.

Безразмерной физической величиной называется физическая величина, в размерности которой основные физические величины входят в степени, равной нулю.

Например, показатель преломления n_{21} ($\dim n_{21} = 1$) или внутреннее пропускание T ($\dim T = 1$) — безразмерные величины.

При дифференцировании размерность производной равна отношению размерностей дифференцируемой величины и величины, по которой производится дифференцирование.

При интегрировании размерность подынтегральной функции умножается на размерность стоящих при ней дифференциалов.

Если в уравнениях для физических величин участвуют такие математические функции, как $\lg, \ln, \exp, \sin, \cos$ и т. п., то аргументом их всегда должно быть только обычное, именованное число. Например, $\sin 2\pi \nu t$, под знаком \sin находится безразмерная величина, некоторое число (ν — частота, s^{-1} ; a t — время, s).

Размерности очень удобны для проверки правильности выводов различных производных величин системы и проверки результатов математических расчетов.

Существуют определенные правила, предложенные ИЮПАК и содержащиеся в стандарте СЭВ, наименования и обозначения физических величин и их единиц. Правила регламентируют также использование кратных и дольных единиц, применение символов, индексов и специальных знаков.

Ниже рассматриваются наиболее часто встречающиеся наименования и обозначения физических величин и их единиц.

1.1. ОБОЗНАЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Все основные физические величины и их производные, имеющие собственное наименование, обозначают, как правило, с помощью одной буквы латинского, греческого и реже русского алфавита, которая может при необходимости дополнена надстрочным или подстрочным индексом определенного значения.

Например, подстрочные индексы позволяют различать молярность растворенного вещества c_m от молярной концентрации c_b ; константу протолитического равновесия слабой кислоты K_a от константы протолитического равновесия слабого основания K_b .

Основное преимущество латинского и греческого алфавита заключается в их отличии от русского и значительной распространенности в большинстве стран мира. В частности, в качестве основного алфавита для обозначения физических величин в стандартах ИСО (Международной организации стандартизации) применяют латинский алфавит.

Для данной физической величины всегда следует использовать один и тот же термин и один и тот же символ независимо от применяемых единиц. Недопустимо применение сокращенных терминов в тех случаях, когда может быть потеряна смысл термина. Например, если слово «плотность» принято в качестве термина для массы, деленной на объем, то этот термин не должен применяться в качестве сокращенного названия оптической плотности.

Названия двух диаметрально противоположных понятий должны заметно отличаться по написанию и произношению. Поэтому, например, использование таких терминов, как микроскопический и макроскопический и им подобных, должно быть резко ограничено.

Т а б л и ц а 2. Обозначения физических величин и их единиц

Физическая величина	Обозначение	Единица		
		Наименование	Обозначение	
			русское	международное
Адсорбция (поверхностная концентрация)	Γ	моль на квадратный сантиметр	моль/см ²	mol/cm ²
Адсорбция удельная	g	моль на грамм-квадратный сантиметр	моль/(г·см ²)	mol/(g·cm ²)
Активность источника удельная	A_m	беккерель на килограмм	Бк/кг	Bq/kg
Время	τ, t	секунда	с	s
Высота	h	метр	м	m
Вязкость динамическая	η	паскаль-секунда	Па·с	Pa·s
Вязкость кинематическая	ν	квадратный метр на секунду	м ² /с	m ² /s
Давление	p	паскаль	Па	Pa
Давление осмотическое	Π	паскаль	Па	Pa
Диаметр	d	метр	м	m
Дипольный момент (электрический)	p, p_e	кулон-метр	Кл·м	C·m
Длина	l	метр	м	m
Длина волны	λ	сантиметр, пикометр (10 ⁻¹² м)	см, пм	cm, pm
Доза поглощенная ионизирующего излучения	D	грей	Гр	Gy
Доза экспозиционная фотонного излучения	X	Кулон на килограмм или рентген	Кл/кг, Р	C/kg, R
Емкость электрическая	C	фарад, сантиметр (1 см = 1,11265·10 ⁻¹² Ф)	Ф, см	F, cm
Емкость химического источника	C	Ампер-час (1 а·ч = 3,6·10 ¹³ Кл)	А·ч	A·h
Заряд электрический (количество электричества)	Q (q)	кулон	Кл	C
Заряд электрона	e	кулон	Кл	C
Ионная сила раствора	I	моль на килограмм	моль/кг	mol/kg
Количество вещества В	n_B	моль	моль	mol
Количество вещества эквивалентов В	$n_{\text{эк}} (B)$	моль	моль	mol
Количество движения	p	килограмм-метр в секунду	кг·м/с	kg·m/s

Физическая величина	Обозначение	Единица		
		Наименование	Обозначение	
			русское	международное
Количество теплоты	Q	джоуль	Дж	J
Количество электричества	Q, q	кулон	Кл	C
Константа образования комплекса полная	β_n	литр в n -й степени на моль в n -й степени	$л^n/\text{моль}^n$	L^n/mol^n
Константа образования комплекса ступенчатая	k	литр на моль	$л/\text{моль}$	L/mol
Константа скорости реакции	k	секунда в минус первой степени (1-й порядок), литр на моль-секунду (2-й порядок)	$с^{-1}, л/(\text{моль} \cdot с)$	$s^{-1}, L/(\text{mol} \cdot s)$
Константа химического равновесия	K	зависит от числа участников равновесия	—	—
Концентрация молярная вещества В	c_B (В)	моль на килограмм	моль/кг	mol/kg
Концентрация молярная вещества В	c_B или c (В)	моль на литр	моль/л	mol/L
Концентрация массовая вещества В	w_B, γ_B	грамм на литр	г/л	g/L
Молярная концентрация эквивалентов вещества В	$c_{\text{эк}}$ (В)	моль на литр	моль/л	mol/L
Коэффициент диффузии	D	квадратный метр в секунду	$м^2/с$	m^2/s
Коэффициент объемного расширения	α_V	кельвин в минус первой степени	K^{-1}	K^{-1}
Коэффициент изотермической сжимаемости	κ_c	паскаль в минус первой степени	$Па^{-1}$	Pa^{-1}
Коэффициент поляризуемости	α	сантиметр кубический	$см^3$	cm^3
Масса	m	килограмм	кг	kg
Масса молярная вещества В	M_B	грамм на моль	г/моль	g/mol
Молярная масса эквивалентов вещества В	$M_{\text{эк}}$ (В)	грамм на моль	г/моль	g/mol
Момент количества движения	L	килограмм-метр в квадрате на секунду	$кг \cdot м^2/с$	$kg \cdot m^2/s$
Напряжение электрическое	U	вольт	В	V

Физическая величина	Обозначение	Единица		
		Наименование	Обозначение	
			русское	международное
Напряженность электрического поля	E	вольт на метр	В/м	V/m
Натяжение поверхности	σ	ньютон на метр	Н/м	N/m
Объем	V	кубический метр, литр (10^{-3} м ³)	м ³ , л	м ³ , L
Объем молярный	V_m	литр на моль	л/моль	L/mol
Объем удельный	V_m, v	литр на килограмм	л/кг	L/kg
Период	T, P	секунда	с	s
Плотность	ρ	грамм на кубический сантиметр	г/см ³	г/см ³
Площадь	S, A	квадратный метр	м ²	м ²
Подвижность ионов	u	квадратный метр на вольт-секунду	м ² /(В·с)	м ² /(V·s)
Потенциал химический	μ	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Потенциал электрический	V, φ	вольт	В	V
Проводимость молярная	Λ_m	сименс-метр в квадрате на моль	См·м ² /моль	S·m ² /mol
Проводимость электрическая удельная	σ, κ	сименс на метр	См/м	S/m
Работа	W	джоуль	Дж	J
Рефракция молярная	R_m	кулон-квадратный метр на вольт-моль	Кл·м ² /(В·моль)	С·м ² /(V·mol)
Сила	F, P	ньютон	Н	N
Сила тока	I	ампер	А	A
Скорость линейная	v	метр в секунду	м/с	m/s
Сопротивление электрическое	R, r	ом	Ом	Ω
Текущность	Φ, ψ	паскаль в минус первой степени-секунда в минус первой степени	Па ⁻¹ ·с ⁻¹	Pa ⁻¹ ·s ⁻¹
Температура	T, t	кельвин, градус Цельсия	K, °C	K, °C
Теплоемкость	C	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Теплоемкость молярная	C_m	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)	J/(mol·K)
Теплопроводность	λ	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)	W/(m·K)
Угол плоский	α, β, γ	градус	°	°

Физическая величина	Обозначение	Единица		
		Написание	Обозначение	
			русское	международное
Частота	ν	герц	Гц	Hz
Энергия	E	джоуль	Дж	J
Энергия внутренняя	U	джоуль	Дж	J
Энергия Гельмгольца	A	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия Гиббса	G	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия ионизации	E_n	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия сродства к электрону	E_e	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энтальпия	H	джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энтропия	S	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)	J/(mol·K)

Ошибка в написании одной из букв приведет к перепутыванию терминов.

Для обозначения большого числа физических величин применяют одни и те же символы для разных величин (табл. 2). Чтобы исключить совместное присутствие одинаковых символов в одном и том же тексте, следует использовать запасные обозначения (см. табл. 2), либо использовать подстрочные индексы.

Например, для обозначения периода, термодинамической температуры и титра раствора вещества В применяют одни и тот же символ T . Совместное присутствие обозначений таких разнородных физических величин в одном тексте явление редкое, но если оно произошло, то следует использовать запасные обозначения и подстрочные индексы: для обозначения периода применить символ Π (см. табл. 2), а при обозначении титра — подстрочный индекс В, T_B , указывающий на конкретное вещество В.

Не допускается одновременное применение в одном тексте русских и международных обозначений единиц физических величин.

Для обозначения единиц, происходящих от имен собственных, применяют прописные буквы: А — ампер, В — вольт, Дж — джоуль, Па — паскаль, К — кельвин и т. д.

В обозначении единиц точку, как знак сокращения, не ставят: 20 с, 15 м, 45 К и т. д.

Обозначения единиц следует применять после числовых значений физических величин, оставляя между ними интервал, и помещать в одну строку без переноса на следующую строку: 120 кДж, 17 г/см³, 70 Па и т. д.

Обозначение единиц при десятичной дроби следует помещать после всех цифр: 2,5 г, но не 2 г,5; 50,67 °С, но не 50,° 67 С.

Индексы располагают с правой стороны вверху (надстрочный

индекс) или внизу (подстрочный индекс) буквенного обозначения физической величины. Например, x_B (В) — молярная доля вещества В в твердой фазе, n_e — количество электронов, m_p — масса протона и т. д. Все символы, относящиеся к электрону, имеют подстрочный индекс e : E_e — энергия сродства к электрону, p_e — давление электронного газа, N_e — число электронов. Не рекомендуется применять в индексах более трех букв.

У изотопов химических элементов индексы ставят слева буквенного обозначения элемента. Надстрочный индекс обозначает массовое число, а подстрочный — порядковый номер ($^{16}_8\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$ и т. п.).

Некоторые индексы физических величин (ФВ) имеют специальное значение: (ФВ) $^\circ$ — стандартное состояние, (ФВ)* — возбужденное электронное состояние или чистое вещество, (ФВ) $_\infty$ — бесконечное разбавление, (ФВ) $_{ид}$ — идеальное состояние.

Следует избегать в обозначениях физических величин надстрочные индексы у подстрочных индексов и наоборот. Сложные подстрочные индексы рекомендуется заменять на строчные. Например, вместо прежнего обозначения изменения энтальпии в реакции с участием веществ, находящихся в стандартном состоянии, при 298 К, $\Delta H_{298\text{K}}^\circ$ рекомендуется обозначение $\Delta_r H^\circ(298\text{K})$, вместо прежнего обозначения молярной электрической проводимости водного раствора нитрата калия при 25 °С $\Lambda_{\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}}$ рекомендуется обозначение $\Lambda(\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$.

Перед надстрочным индексом рекомендуется интервал не оставлять.

Для выражения отношения какой-либо физической величины к массе вещества применяют прилагательное «удельный». Например, удельный объем, $V_m = V/m$. Если физическая величина обозначается прописной (заглавной) буквой, то соответствующая ей удельная величина может иметь обозначение той же, но строчной буквой.

Прилагательное «молярный» перед названием величины всегда означает «деленная на количество вещества» (молярный объем, молярная доля, молярная теплоемкость и т. п.). Прилагательное «мольный» применять не рекомендуется.

1.2. НАПИСАНИЕ НАИМЕНОВАНИЙ ЕДИНИЦ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Произведение двух единиц представляют знаком умножения — точкой (Н·м, Дж·с). При написании единиц, образующих произведение, их наименования соединяются дефисом, короткой черточкой, до и после которой пробел не оставляется. Например, ньютон-метр, джоуль-секунда, кулон-метр. Не допускается применять вместо дефиса соединительную гласную «о» или «е», неправильно писать и говорить: ньютонметр, литроатмосфера и т. п.

Частное от деления двух единиц может быть представлено любым из способов: м/с, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$, м·с $^{-1}$ и м:с. Однако в одном выражении

не должно быть более одного знака наклонной черты «/». Например, нельзя писать Дж/К/моль, а следует Дж/(моль·К) или Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В знаменателе произведение двух и более единиц заключают в скобки: Дж/(моль·К) или Вт/(К·м²). В приведенных выше примерах символ К стоит после символа «моль». Такое расположение этих символов исключает недоразумения, возникающие при ошибочном написании кмоль (киломоль).

Наименования единиц, находящихся в знаменателе, пишут с предлогом «на». Исключение составляют единицы физических величин, зависящих от времени в первой степени и характеризующих скорость протекания процесса. В этом случае наименования единиц, находящихся в знаменателе, пишут с предлогом «в», по аналогии с наименованием единиц. Например, Дж/(моль·К) — джоуль на моль-кельвин; м/с — метр в секунду; м/с² — метр на секунду в квадрате; см³/с — кубический сантиметр в секунду.

В наименованиях единиц площади и объема применяют прилагательные «квадратный» и «кубический». Например, м² — квадратный метр, но не метр в квадрате, дм³ — кубический дециметр, но не дециметр в кубе.

При склонении наименований сложных единиц, представляющих собой произведение нескольких единиц, изменяется только последнее наименование и относящиеся к нему прилагательные «квадратный» или «кубический». Например, работа равна даум ньютонам-метрам, но не ньютонам-метрам.

При склонении наименований сложных единиц, представляющих собой дробь, изменяется только наименование последней единицы числителя и относящиеся к нему прилагательные «квадратный» или «кубический». Знаменатель остается без изменения. Например, «энтропия дана в джоулях на моль-кельвин»; «кинетическая энергия выражена в килограмм-метрах в квадрате, деленных на два».

Единицы могут быть дольными и кратными от единиц СИ (см. приложение, табл. 3). Кратной единицей называют единицу, в целое число раз большую системной или внесистемной единицы, например килопаскаль (10³ Па), гигаВольт (10⁹ В). Дольной единицей называют единицу, в целое число раз меньшую системной или внесистемной единицы, например пикометр (10⁻¹² м), наносекунда (10⁻⁹ с).

Присоединение к единице физической величины двух и более дольных или кратных приставок не допускается. Например, для обозначения 10⁻⁹ с применяют нс (наносекунду), но не ммкс (миллимикросекунду). Для обозначения 10⁻³ г применяют мг (миллиграмм), но не мкг (микрокилограмм), так как в единице массы «килограмм» уже содержится приставка «кило». Поэтому для образования дольных единиц массы приставки следует присоединять только к слову «грамм» мкг — микрограмм, пг — пикограмм и т. д.

Приставки пишут слитно с наименованием основной единицы, к которой они присоединяются (килоджоуль, пикометр, миллиметр).

Выбор десятичной дольной или кратной единицы от основной единицы системы диктуется прежде всего удобством ее применения.

Например, такую единицу длины, как пикометр (пм, 10^{-12} м), широко применяют при указании размеров межатомных расстояний, к тому же между пикометром и внесистемной единицей длины ангстремом существует простое соотношение $1 \text{ \AA} = 100 \text{ пм}$.

В случае сложных единиц приставку рекомендуется присоединять к первой единице произведения или числителя дроби: килоджоуль на моль-кельвин, миллиньютон-метр, но киломоль на килограмм. Нельзя присоединять приставки одновременно в числителе и знаменателе. Например, джоуль на киломоль, но не микроджоуль на миллимоль, или килограмм на литр, но не миллиграмм на микролитр.

Не допускается применение обозначений единиц в одной строке с формулами, выражающими зависимость между физическими величинами, представленными в буквенной форме. Например, не рекомендуется запись:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} \cdot \Gamma \cdot \text{мл}^{-1}.$$

Следует записать:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B},$$

где ρ_B — плотность, г/мл; m_B — масса вещества В, г; V_B — объем вещества В, мл.

В ряду числовых значений какой-либо одной единицы обозначение ее приводится после последней цифры: 12...45...24 см; 2,5 и 5,6 л; от 1,5 до 4,0 кДж/моль. При указании значений физических величин с доверительным интервалом обозначение единицы помещают после скобок: $(150,2 \pm 0,3)$ Па; (25 ± 1) °С; (14 ± 2) г. Нельзя записывать: $25,0 \pm 1$ г или $150,2 \pm 0,3$ Па.

Не допускаются такие сочетания, как 100 кв.-м, вместо 100 м^2 или 15 куб. см вместо 15 см^3 . Нельзя комбинировать буквенные обозначения и наименования единиц. Неправильно 45 Дж. на моль, надо 45 Дж/моль.

Словом «константа» или «постоянная» следует пользоваться только для тех чисел, которые действительно являются постоянными, в особенности для универсальных постоянных, таких, как газовая постоянная, постоянная Планка, электрическая постоянная (см. приложение, табл. 1). Поэтому нельзя фундаментальную постоянную Авогадро N_A называть, как это иногда встречается, числом Авогадро.

Словом «коэффициент» рекомендуется называть только числовые множители в уравнениях с физическими величинами (коэффициент диффузии, коэффициент теплопередачи и т. п.).

Слово «показатель» следует использовать только для отношений однородных физических величин, например «показатель преломления», но не «коэффициент преломления».

Для безразмерных физических величин, величин, имеющих размерность, равную единице, следует использовать слово «число» (эквивалентное число, число зарядов, число молекул и т. п.).

Глава 2

КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА, МАССА И КОНЦЕНТРАЦИЯ

В атомистической концепции строения материи наряду с понятием «масса вещества» существует еще одно понятие «количество вещества», связанное с числом частиц. Так, роль числа частиц, совершенно независимая от массы отдельной частицы, проявляется в уравнении состояния идеального газа, давление которого p подчиняется простому соотношению: $p = NkT$, где N — число частиц в единице объема; k — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура. Свойства отдельных частиц при этом не имеют значения.

Количество вещества не является синонимом массы. Масса и количество вещества — две независимые физические величины, являющиеся основными физическими величинами СИ.

Появление наряду с массой вещества такой физической величины, как количество вещества, было вызвано тем, что масса оказалась величиной переменной, зависящей от скорости движения вещества и изменения его энергии при ядерных превращениях (см. раздел 2.2). Количество вещества от его энергетических превращений и скорости движения не зависит, так как характеризует корпускулярную природу вещества.

2.1. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА

Любое вещество состоит из формульных (структурных) единиц или частиц (аббревиатура ФЕ). Формульные единицы в химии это реально существующие частицы, такие, как атомы, молекулы, ионы, радикалы, условные молекулы кристаллических веществ и полимеров (KCl, CaSO₄ и т. п.)

Количество вещества ν (символ ν_B или $\nu(B)$, единица — моль) — физическая величина, пропорциональная числу формульных единиц этого вещества ($N_{ФЕ}$):

$$\nu_B = \frac{N_{ФЕ}}{N_A},$$

где N_A — постоянная Авогадро; символами $N_{ФЕ}$ или N_B принято обозначать число частиц вещества B .

Если формула вещества B является сложной, то допускается подстрочный индекс « B » превратить в строчный и вместо ν_B писать $\nu(B)$. Например, $\nu(C_6H_5CONHCH_2COOH) = 2,5$ моль.

Один моль — это такое количество вещества, которое содержит столько ФЕ, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Число атомов в 12 г углерода ^{12}C равно постоянной Авогадро, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Слово «моль» после числа и в заголовках таблиц не склоняется. Например, 6 моль, 0,12 моль, а не 6 молей, 0,12 молей. Называть физическую величину n_B «числом молей» неправильно, поскольку n_B представляет собой обозначение величины, а не числа.

Не следует в термине «количество вещества» опускать слово «вещество» или переставлять слова. Недопустимо вместо «количество вещества 1 моль» писать и говорить «вещество количеством 1 моль» или «количество 1 моль вещества».

Понятие «моль» распространяется на любые формульные единицы, можно говорить о количестве радикалов ($n_{\text{ОН}} = 5$ ммоль), количестве электронов ($n_e = 0,7$ моль), количестве анионов ($n_{\text{F}} = 1,4$ моль).

Кроме формульных единиц в химии применяют такое понятие, как «эквивалент». Понятие эквивалента, укоренившееся в химии, появилось после работ Рихтера (1793), открывшего закон эквивалентов и предложившего новый термин «стехиометрия».

С введением новой физической величины — количества вещества — изменилось содержание понятия «эквивалент».

В некоторых химических реакциях, в частности кислотно-основных, окислительно-восстановительных, ионнообменных, принимает участие не целая формульная единица, а лишь ее часть, называемая эквивалентом.

Эквиваленты — условные части вещества, в z_B раз меньше, чем соответствующие им формульные единицы.

Например, $\frac{1}{2}$ ФЕ (Ba^{2+}), $\frac{1}{6}$ ФЕ (Al^{3+}), $\frac{1}{6}$ ФЕ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или в общем случае $\frac{\text{ФЕ (В)}}{z_B}$. В одной формульной единице вещества В может содержаться z_B эквивалентов этого вещества. При $z_B = 1$ эквивалент идентичен формульной единице.

Число z_B называют эквивалентным числом или числом эквивалентности, $z_B \geq 1$. Значение z_B определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество. Так, для аниона MnO_4^- в зависимости от характера реакции эквивалентное число может быть равно 1, 3 и 5. Следовательно, в этих реакциях участвует 1, 3 и 5 эквивалентов MnO_4^- , но каждый эквивалент соответственно равен 1, $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{5}$ формульной единицы MnO_4^- .

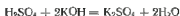
Обратную величину эквивалентного числа $1/z_B$ называют фактором эквивалентности f_B . Его употребление как дробной величины менее удобно.

Определение эквивалентных чисел веществ неодинаково для обменных и окислительно-восстановительных реакций.

В обменных реакциях эквивалентное число вещества определяют по стехиометрии реакции. Если в реакции

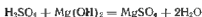


на 1 ФЕ вещества А требуется v_b/v_a ФЕ вещества В, то $z_A = v_b/v_a$. Например, для реакции



$z(H_2SO_4) = 2$, так как на 1 ФЕ H_2SO_4 требуется 2 ФЕ КОН

Для реакции

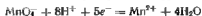


$z(H_2SO_4) = 1$, так как на 1 ФЕ H_2SO_4 требуется 1 ФЕ $Mg(OH)_2$. Для реакции



на 1 ФЕ $Al_2(SO_4)_3$ требуется 12 ФЕ КОН, следовательно, эквивалентное число $z[Al_2(SO_4)_3]$ равно 12, а эквивалентные числа $z_{Al^{3+}}$ и $z[[Al(OH)_6]^{4-}]$ равны шести.

В окислительно-восстановительных реакциях значения z_B для окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает 1 ФЕ окислителя или отдает 1 ФЕ восстановителя. Например, для полуреакции



эквивалентное число аниона MnO_4^- равно пяти. Для полуреакции



имеем $z(Cr_2O_7^{2-}) = 6$, а $z_{Cr^{3+}} = 3$.

Применение таких терминов, как «химический эквивалент» или «окислительный», «восстановительный эквивалент», не рекомендуется.

Таким образом, из сказанного следует, что нельзя определять эквивалент как частное от деления молярной массы вещества на основность кислоты (кислотность основания, число приобретенных или потерянных электронов, сумму зарядов катиона и аниона соли). Это определение не эквивалента, а молярной массы эквивалентов вещества (см раздел 2.2).

Неверным будет также определение эквивалента как количества вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же число атомов водорода в веществе в ходе химической реакции. Это определение не эквивалента, а количества вещества эквивалентов В.

Количество вещества эквивалентов В (символ $n_{эк}(B)$, единица — моль) — физическая величина, пропорциональная числу эквивалентов вещества В, $N_{эк}(B)$.

$$n_{эк}(B) = \frac{N_{эк}(B)}{N_A}$$

Например: $n_{эк}(2; Ba^{2+}) = 2$ ммоль, $n_{эк}(5; KMnO_4) = 1,5$ моль. Цифры 2 и 5 — значения эквивалентных чисел.

Так как в одной ФЕ вещества В может содержаться z_B эквивалентов этого вещества, то $N_{эк}(B) = z_B N_{ФЕ}$. Отсюда

$$n_{эк}(B) = z_B n_B.$$

Реакция



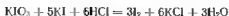
которой отвечают полуреакции:



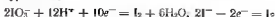
связана с получением одной ФЭ катионов Cu^{2+} одного электрона Поэтому значение $z(\text{CuSO}_4) = 1$, а количество вещества эквивалентов CuSO_4 для этой реакции равно

$$n_{\text{эк}}(\text{CuSO}_4) = z(\text{CuSO}_4) \cdot n(\text{CuSO}_4) = 1 \cdot 2 = 2 \text{ моль.}$$

Реакции



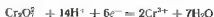
отвечают две полуреакции:



для которых имеем $z(\text{IO}_3^-) = 5$, а $z_1 = 1$. Таким образом, в реакции участвуют количества вещества эквивалентов KIO_3 и KI , равные 5 моль. Если в реакцию:



или



вступил 1 моль ФЭ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1$ моль], а $z(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 6$, то количество вещества эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, участвующего в данной реакции, равно $n_{\text{эк}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 6$ моль (6 моль условных частиц $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

2.2. МАССА

Масса (символ m , единица — кг) — единственная основная единица СИ, связанная с существованием искусственно созданного материального прототипа, который может быть выбран свободно и который не требует проведения специальных опытов для обеспечения его неизменности.

Прототип 1 кг массы представляет собой находящийся в Международном бюро мер и весов в Севре под Парижем цилиндр из сплава платины (массовая доля 90 %) и иридия (массовая доля 10 %), диаметром около 39 мм и такой же высоты. Выбор этого сплава обеспечивает коррозионную стойкость, однородность, высокую полируемость поверхности. Аналогичные экземпляры прототипов массы 1 кг находятся во многих странах в качестве национальных стандартов.

Из теории относительности следует, что масса вещества не является величиной постоянной. Масса вещества зависит от скорости движения и значения энергии, сопровождающей превращения вещества. Правда, в химических реакциях, когда изменение внутренней энергии системы имеет порядок 500...1000 кДж, изменение массы не превышает 10^{-9} г, но в ядерных процессах изменение массы может достигать на моль вещества 10^{-2} г и больше.

Релятивистское (от лат. *relativus* — относительный) выражение массы m :

$$m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-2},$$

где m_0 — масса покоя; v — скорость движения вещества; c — скорость света в вакууме; при $v/c \ll 1$ $m = m_0$; для фотона $v = c$, $m = 0$.

Масса вещества — физическая величина, являющаяся мерой его инерционных и гравитационных свойств. В рамках применимости нерелятивистской механики масса вещества — неизменное его свойство. Для любого вещества его инертная и гравитационная массы равны друг другу.

Понятия и термины «масса» и «вес» разделены. Понятие массы как скалярной (ненаправленной величины) следует использовать во всех тех случаях, когда имеется в виду свойство вещества, характеризующее его инерционность и способность создавать гравитационное поле. Масса не зависит от ускорения свободного падения g . Массу вещества определяют его взвешиванием на весах. Результат взвешивания следует называть массой, а не весом. Недопустимо применять термин «вес вещества» в качестве физической величины, характеризующей вещество.

Понятие веса, которое раньше отождествляли с понятием массы, теперь используют только как понятие силы, возникающей при взаимодействии вещества с гравитационным полем. Вес пропорционален ускорению свободного падения (равен mg) и представляет векторную величину. Как и любая другая сила, вес выражается в ньютонах и определяется специальными силовыми измерительными машинами и динамометрами.

Поэтому термин «вес» исключен из всех других понятий, связанных с массой вещества.

Нельзя записывать и говорить «вес навески 10 г», «закон сохранения веса веществ», следует: «масса навески 10 г», «закон сохранения массы веществ».

По сложившейся традиции сохраняют корень «вес» такие термины, как весы, взвешивание, весовая лаборатория и некоторые другие.

Относительная атомная масса (символ A_r , безразмерная величина) элемента — это средняя масса атома элемента при его природном изотопном составе, отнесенная к $1/12$ массе атома углерода $^{12}_6\text{C}$. Например $A_r(\text{Cs}) = 132,9054$, а $A_r(\text{P}) = 30,9738$. Подстрочный индекс «г» происходит от лат. *relativus* — относительный. В таблице «Периодическая система элементов Д. М. Менделеева» приведены относительные атомные массы элементов.

Из-за наличия у большинства элементов изотопов значения A_r не могут рассматриваться в качестве постоянной в природе величины. Она зависит от происхождения образца, содержащего исследуемый элемент. Поэтому значения A_r периодически уточняются комиссией ИЮПАК по атомным массам элементов.

Термин «атомный вес элемента» применять не рекомендуется. Он заменен на термин «относительная атомная масса элемента».

Масса атома любого элемента равна произведению его относительной атомной массы на атомную единицу массы: $m_a = A_r \cdot (\text{а.е.м.})$. $1 \text{ а.е.м.} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ (см. раздел 7.1, приложение, табл. 1).

Относительная молекулярная масса (символ M_r , безразмерная величина) — это отношение средней массы вещества

определенного формульного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к ^{12}C массы атома углерода ^{12}C . Поэтому $M_r(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{K}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 174,26$. $M_r(\text{WO}_3) = 231,85$; $M_r(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,11$. В круглых скобках после символа M_r следует указывать формульный состав соединения, к которому относится относительная молекулярная масса

Термин «молекулярный вес вещества» применять не рекомендуется. Правильным будет термин «относительная молекулярная масса вещества».

Масса молекулы любого вещества равна произведению ее относительной молекулярной массы на атомную единицу массы:

$$m \text{ (молекулы)} = M_r \cdot (\text{а.е.м.}).$$

Молярная масса вещества В (символ M_B , единица — кг/моль) — это масса вещества В (m_B), деленная на количество вещества n_B :

$$M_B = m_B/n_B.$$

Размерность молярной массы: $\dim M_B = \text{MN}^{-1}$.

Термин «молярная масса» относится не только к массе моля молекул, но и к массе моля атомов, ионов, электронов и других частиц, составляющих вещество В. Например, $M_{\text{Ca}} = 40,08$ г/моль, $M_{\text{Ba}^{2+}} = 137,36$ г/моль, $M_{\text{NO}_2} = 62,005$ г/моль; $M_e = 0,5486 \cdot 10^{-3}$ г/моль.

Значение молярной массы вещества В численно равно значению относительной молекулярной массы этого вещества. Например, $M_{\text{KOH}} = 56,10$ г/моль; $M_r(\text{KOH}) = 56,10$. Однако отождествлять молярную массу и относительную молекулярную массу не следует, так как последняя является величиной безразмерной, отличающейся по физическому смыслу от молярной массы.

Молярная масса — одна из констант данного вещества. Она определяется только составом ФЕ и не зависит от рода реакции, в которой данное вещество принимает участие.

Молярная масса эквивалентов вещества В (символ $M_{\text{эк}}(\text{В})$, единица — кг/моль или г/моль) — это отношение массы вещества В (m_B) к количеству вещества эквивалентов В ($n_{\text{эк}}(\text{В})$):

$$M_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{m_B}{n_{\text{эк}}(\text{В})}.$$

Так как $n_{\text{эк}}(\text{В}) = z_B n_B$, то $M_{\text{эк}}(\text{В}) = M_B/z_B$. Например, $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04$ г/моль, $M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = 31,60$ г/моль, $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02$ г/моль. Молярная масса эквивалентов вещества В в конкретной химической реакции всегда в z_B раз меньше молярной массы этого же вещества. Так, молярная масса KMnO_4 равна 158,03 г/моль, а молярная масса эквивалентов KMnO_4 как окислителя в сильно кислой среде в 5 раз меньше, $M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) = 31,60$ г/моль. В скобках, помимо формулы вещества, указывают его окисленную и восстановленную формы.

Размерность молярной массы эквивалентов V :
 $\dim M_{\text{эк}}(V) = MN^{-1}$.

Использование терминов «грамм-эквивалент», «эквивалентный вес» не рекомендуется. Вместо: 1 грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен 31,60 г или 1 эквивалентный вес $KMnO_4$ равен 31,60 г следует писать $M_{\text{эк}}(KMnO_4, MnO_4^-, Mn^{2+}) = 31,60$ г/моль.

2.3. КОНЦЕНТРАЦИЯ

Концентрация вещества — физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава.

Наряду с температурой и давлением концентрация является основным термодинамическим параметром состояния системы. Способы выражения состава системы довольно разнообразны. Ниже приводятся только способы, рекомендуемые ИЮПАК.

Молярная концентрация вещества V или **концентрация количества вещества** (символ c_V , единица — моль/ m^3 или моль/л) — представляет собой отношение количества растворенного вещества V к объему раствора:

$$c_V = n_V/V_p = m_V/(M_V V_p).$$

Распространенная сокращенная форма записи единицы молярной концентрации $M \equiv$ моль/л очень удобна в использовании.

Размерность молярной концентрации: $\dim c_V = L^{-3}N$.
Записи 0,1 M KCl или 0,02 M $CuSO_4$ означают соответственно децимолярный (0,1 моль/л) раствор хлорида калия и двусантимольный (0,02 моль/л) раствор сульфата меди.

Применение термина «концентрация» к числу частиц в $1 m^3$ или в $1 cm^3$, а также к плотности числа частиц (единица — m^{-3}) недопустимо.

Так как термин «молярность» можно спутать по созвучию с термином «моляльность», то его использование не рекомендуется. Вместо него следует применять только приведенный выше термин «молярная концентрация».

Формульная концентрация вещества V (символ F_V , единица — гф/л) равна отношению формульной массы вещества, выраженной в граммах, к объему раствора (в литрах):

$$F_V = \frac{m_f}{V_p}.$$

Например, согласно формуле H_3PO_4 ее относительная молекулярная масса равна 97,99. Раствор, приготовленный растворением 97,99 г или 1-й формульной единицы массы (1F) в таком объеме воды, чтобы окончательный объем раствора стал равным 1 л, будет являться 1,000F раствором ортофосфорной кислоты. Различие между молярной и формульными концентрациями заключается в том, что в растворе, содержащем, например, 1 M H_3PO_4 , в действительности содержится меньшее количество H_3PO_4 из-за ее протоллиза:



Но в этих же условиях, несмотря на протоллиз H_3PO_4 , вполне справедливо утверждать, что в растворе находится 1F H_3PO_4 .

Термин «молярная концентрация» должен относиться к концентрации только определенного рода действительно находящимся в растворе частицам (молекулам или ионам), а не к их равновесной смеси.

Последнее время считают, что термин «молярная концентрация» относится не к реально присутствующему в растворе веществу, а к веществу, использованному для получения раствора. В этом случае необходимость в применении формульной концентрации отпадает.

Молярная концентрация эквивалентов вещества В (символ $c_{эк}(B)$, единица — моль/м³ или моль/л) равна отношению количества эквивалентов вещества В $n_{эк}(B)$ к объему раствора V_p :

$$c_{эк}(B) = \frac{n_{эк}(B)}{V_p} = \frac{m_B z_B}{M_B V_p}$$

Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов вещества «н», н = моль/л.

Размерность молярной концентрации эквивалентов: $\dim c_{эк}(B) = L^{-3}N$. Из приведенных выше соотношений следует, что $c_{эк}(B) = z_B c_B$, т. е. молярная концентрация эквивалентов вещества В и z_B раз больше его молярной концентрации.

Например, молярная концентрация эквивалентов $KMnO_4$ в 5 л водного раствора, содержащего 15,8 г $KMnO_4$, равна

$$c_{эк}(KMnO_4, H_2O, z=5) = \frac{mz}{MV_p} = \frac{15,8 \cdot 5}{158,03 \cdot 5} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Обозначение $c_{эк}(KMnO_4, H_2O, z=1) = 0,1$ н отвечает молярной концентрации эквивалентов перманганата калия, децинормальному водному раствору, содержащему в 1 л 158,03 г перманганата калия или единицу молярной массы этого вещества. Обозначение $c_{эк}(KMnO_4, H_2O, z=5) = 0,01$ н отвечает молярной концентрации эквивалентов перманганата калия, сантинормальному водному раствору, содержащему в 1 л 31,60 г перманганата калия или $1/5$ молярной массы этого вещества.

Сокращенное обозначение молярной концентрации эквивалентов вещества В — символ н набирается прямым шрифтом без вычек и точки, как и все другие обозначения единиц.

Применение терминов «нормальность», «нормальная концентрация» не рекомендуется, как и символа N, для сокращенного обозначения молярной концентрации эквивалентов вещества В.

Произведение молярной концентрации эквивалентов вещества В на объем раствора V_p равно количеству эквивалентов этого вещества. Поэтому для реакции, в которой участвуют равные количества эквивалентов веществ А и В: $c_{эк}(B) \cdot V_p(B) = c_{эк}(A) \cdot V_p(A)$.

Например, надо определить объем 0,32 н раствора H_2O_2 , который необходим для реакции в кислотной среде с KI, содержащегося в 125 мл 0,14 н раствора:

$$V_p(H_2O_2) = \frac{c_{эк}(KI) \cdot V_p(KI)}{c_{эк}(H_2O_2)} = \frac{0,14 \cdot 0,125}{0,32} = 0,055 \text{ л.}$$

Моляльность вещества В в растворе (символ $c_m(\text{В})$, единица — моль/кг) — это количество растворенного вещества В, деленное на массу m_r растворителя:

$$c_m(\text{В}) = n_{\text{В}}/m_r.$$

Размерность моляльности растворенного вещества В: $\dim c_m(\text{В}) = \text{М}^{-1}\text{N}$. Сокращенное обозначение единицы моляльности моль/кг = Мн.

Обозначение $c_m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0$ моль/кг или 2,0 Мн — говорит о том, что в растворе (или смеси) на каждый килограмм воды как растворителя приходится 2 моль хлороводорода. Такой раствор называют двумоляльным.

Для ненасыщенных растворов и неизотермических условий применение моляльной концентрации предпочтительнее применения молярной концентрации, поскольку моляльная концентрация не зависит от температуры, от изменения объема раствора (например, смешивание реальных растворов всегда сопровождается изменением объема).

Массовая концентрация вещества В (символ $\rho_{\text{В}}$, $\gamma_{\text{В}}$, единица — г/л) — равна массе растворенного вещества В ($m_{\text{В}}$), деленной на объем раствора ($V_{\text{р}}$):

$$\rho_{\text{В}} = m_{\text{В}}/V_{\text{р}}$$

Размерность массовой концентрации: $\dim \rho_{\text{В}} = \text{L}^{-3}\text{M}$.

Концентрационная плотность частиц (символ β , единица — м^{-3} , см^{-3}) — число частиц (электронов, носителей заряда, примесных атомов, ионов, молекул) или число дефектов в единице объема кристаллического вещества:

$$\beta = N/V_{\text{к}}$$

где N — число частиц или дефектов; $V_{\text{к}}$ — объем, м^3 или см^3 .

Гипр раствора вещества В (символ T , единица — г/мл) — концентрация стандартного раствора, равная массе вещества В ($m_{\text{В}}$), содержащегося в 1 мл раствора:

$$T_{\text{В}} = m_{\text{В}}/V_{\text{р}}$$

Массовая доля растворенного вещества В (символ $w_{\text{В}}$, безразмерная величина) — равна отношению массы растворенного вещества В к массе раствора ($m_{\text{р}}$):

$$w_{\text{В}} = m_{\text{В}}/m_{\text{р}}$$

Если известны плотность ρ и объем раствора $V_{\text{р}}$, то

$$w_{\text{В}} = m_{\text{В}}/(\rho V_{\text{р}}).$$

При получении водного раствора кристаллогидрата или аквакомплекса В с определенным значением $w_{\text{В}}$ следует учитывать массу воды, входящую в состав кристаллогидрата или аквакомплекса ($m_{\text{кв}}$). Масса кристаллогидрата или аквакомплекса $m_{\text{к}} = m_{\text{В}} + m_{\text{кв}}$. Масса полученного раствора $m_{\text{р}} = m_{\text{к}} + m_{\text{Н}_2\text{О}} = m_{\text{В}} + m_{\text{кв}} + m_{\text{Н}_2\text{О}}$, где $m_{\text{Н}_2\text{О}}$ — масса воды, использованной на приготовление раствора с заданным значением $w_{\text{В}}$.

Разбавленный водный раствор вещества В (w_B^0, m_B^0) можно получить из концентрированного водного раствора (w_B^*, m_B^*) добавлением некоторой порции воды (m_{H_2O}). Так как масса растворенного вещества В остается неизменной при разбавлении концентрированного раствора водой, то $w_B^0 m_B^0 = w_B^* (m_B^* + m_{H_2O}) = w_B^* m_B^*$.

Запись $w_{KCl} = 0,2$ обозначает 20 %-ный раствор хлороводорода или массовая доля хлороводорода равна 20 %. Когда необходимо указать растворитель, то обозначение массовой доли вещества В принимает вид $w (HCl, C_2H_5OH) = 0,01$. Читается: массовая доля хлороводорода в этаноле равна 1 %.

Употребление терминов «процентная концентрация», «весовая дробь», «весовая часть» не рекомендуется.

Молярная доля растворенного вещества В (символ x_B , безразмерная величина) равна отношению количества этого вещества (n_B) к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i}, \quad \sum n_i = n_B + n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

Сумма молярных долей всех веществ раствора равна единице.

Запись $x_{KCl} = 0,02$ читается: «молярная доля хлорида калия равна 2 %» или «содержание хлорида калия равно двум молярным процентам». Термины «молярная доля», «молекулярная дробь» применять не рекомендуется.

Объемная доля растворенного вещества В (символ φ_B , безразмерная величина) равна отношению объема растворенного вещества (V_B) к объему раствора (V_p):

$$\varphi_B = V_B/V_p$$

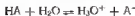
Запись $\varphi_{CCl_4} = 0,15$ читается: «объемная доля тетрахлорида углерода равна 15 %».

Если необходимо указать значение концентрации вещества В в той или иной фазе, то применяют подстрочные индексы: г — газообразная, к — твердая и ж — жидкая фазы. Например, символы $c_{ж,к}(B)$ и $c_{г,ж}(B)$ означают соответственно молярную и молярную концентрации вещества В в твердой и жидкой фазах. В этом случае, как это следует из примера, состав вещества указывают рядом с символом концентрации в круглых скобках.

Для обозначения начальной и конечной концентрации вещества В в той или иной химической реакции применяют подстрочные индексы соответственно 0 или 1 и 2. Например, $c_0(B)$ — исходная (начальная) молярная концентрация вещества В; $c_{1,2}(B)$ — исходная (начальная) молярная концентрация вещества В. Если одновременно необходимо указать и фазу, то символ последней включают в подстрочный индекс. Например, $c_{к,0}(RbCl)$ — начальная концентрация (молярная) хлорида рубидия в твердой фазе.

При описании различного рода химических равновесий употребляют в значениях концентрационной константы равновесия K_c символ $[B]$, означающий равновесную молярную концентрацию вещества В.

Квадратные скобки — символ только равновесной молярной концентрации вещества В (моль/л). Например, для обратимой реакции протолиза слабой кислоты HA:



константа равновесия K_c записывается в виде

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Другие выражения концентраций, а также неравновесную молярную концентрацию вещества В символом $[]$ обозначать не рекомендуется.

2.4. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВА

Чистота вещества — химическое качество вещества, характеризующее его химической однородностью, определяемой примесным составом.

Компоненты системы «вещество — примесь» делят по значению массовой доли компонента B условно на три группы: основной компонент, примесь и микропримесь.

Основной компонент — вещество, содержание которого в равновесной системе «вещество — примесь» является наибольшим, условно $w_B = 0,50 - 1,00$.

Примесь — вещество другого химического или изотопного состава или другой структуры по сравнению с веществом основного компонента. Содержание примеси много меньше содержания основного компонента, условно $w_n \approx 10^{-4} - 0,01$. К примесям относят также избыток элементов основного компонента против стехиометрического состава. Для нестехиометрических соединений избыток элементов основного компонента против стехиометрического соотношения примесью не является.

Микропримесь — это примесь в состоянии предельного разбавления. Микропримесь в газообразном, жидком и твердом растворах окружают лишь частицы основного компонента. В отличие от примеси микропримесь не изменяет свои физико-химические свойства при дальнейшем уменьшении ее концентрации и поэтому значения ее констант распределения между фазами остаются постоянными (см. раздел 5.5). Такие свойства микропримесь приобретает, когда ее содержание не превышает значения массовой доли $w_{mi} = 10^{-8}$ ($10^{-6}\%$), если она является электролитом, или значения $w_{mi} = 10^{-4}$ ($10^{-2}\%$), если она является неэлектролитом. Эти предельные значения содержания микропримеси носят ориентировочный характер и зависят от свойств компонентов системы «вещество — примесь».

В зарубежной литературе используют термины: «следы» (синоним «примеси») $w_c = 10^{-4} - 10^{-10}$ и «микроследы» (синоним «микропримеси»), $w_{mc} = 10^{-13} - 10^{-10}$. Предлагается также применять термины: нанопримесь (наноследы), $w_{ni} = 10^{-16} - 10^{-13}$ и пикопримесь (пикоследы), $w_{pi} = 10^{-19} - 10^{-16}$.

Использование термина «следы» и его производных вряд ли целесообразно. «Следы», по толкованию значения слова, — это концентрации, которые едва могут быть обнаружены современными средствами аналитического контроля. Следовательно, конкретное значение «следа» с течением времени может изменяться в зависимости от уровня развития аналитической химии.

Степень чистоты вещества (символ s , единица — массовая доля) — отношение суммарного содержания нормируемых примесей к их общему числу:

$$s = \sum w_n / N,$$

где w_n — содержание каждой примеси в массовых долях; N — общее число нормируемых примесей.

Степень чистоты вещества — среднееарифметическое содержание условной единицы нормируемой примеси. Например, в нитрате свинца найдено: Fe — 0,001 %; Cu — 0,0005 %; Ca — 0,01 %; Na — 0,001 %; Cl — 0,002 %; Ag — 0,001 %; CO₃ — 0,1 %; NH₄ — 0,005 %; Mn — 0,003 %; SO₄ — 0,02 %. Сумма w_0 будет равна $1,41 \cdot 10^{-3}$, а степень чистоты — $1,41 \cdot 10^{-4}$ %, причем степень чистоты нитрата свинца определяют в основном примеси катионов Ca²⁺ и анионов CO₃²⁻, SO₄²⁻. Чем меньше суммарное содержание нормируемых примесей и чем больше их число, тем выше степень чистоты вещества. По степени чистоты все вещества делят на три группы: технические продукты, химические реактивы и особо чистые вещества.

К техническим продуктам относят вещества, в которых содержание примесей может колебаться от 1 до 10 % и выше.

В группу химических реактивов включены вещества с содержанием примесей от 10⁻⁵ до 1 %. Химические реактивы подразделяют по их степени чистоты на три вида: чистые вещества (марка «ч», содержание основного компонента не ниже 98 %, а отдельных примесей от 10⁻⁵ до 1 %), чистые для анализа (марка «чда», содержание основного компонента не ниже 99 %, а отдельных примесей от 10⁻⁵ до 0,1 %) и химически чистые вещества (марка «хч», содержание основного компонента не ниже 99 %, а отдельных примесей от 10⁻⁵ до 0,01 %).

Особо чистое вещество — вещество с таким содержанием нормируемых микропримесей, когда дальнейшее уменьшение их концентрации либо не изменяет примесно чувствительных свойств, либо изменяет их линейно. Особо чистые вещества представляют собой предельно разбавленные растворы по содержанию различных микропримесей. В особо чистых веществах частицы микропримесей настолько разобщены друг от друга частями основного компонента, что их энергетическое взаимодействие полностью исключено. Поэтому многие термодинамические функции особо чистых веществ (парциальный молярный объем, парциальная энтальпия, парциальная энергия Гиббса, коэффициент активности) от концентрации микропримесей не зависят: $d\bar{V}_m = d(\Delta\bar{H}) = d(\Delta\bar{G}) = d\gamma = 0$.

При концентрации микропримесей меньше 10⁻¹⁶—10⁻¹² % вещества уже следует называть **сверхчистыми**, возможность получения таких веществ проблематична.

Абсолютно чистое вещество — гипотетическое вещество с определенным изотопным составом слагающих его элементов, не содержащее никаких химических примесей.

Появление абсолютно чистого вещества сразу же вызвало бы возникновение самопроизвольного и необратимо протекающего интенсивного процесса растворения в этом веществе составных частей окружающей среды.

В табл. 3 приведены сокращенные обозначения и единицы концентраций примесей, встречающихся в литературе.

Система классификации особо чистых веществ по содержанию примесей состоит из буквенных обозначений и цифровых индексов.

Таблица 3. Обозначения и единицы концентраций примеси

Международное обозначение	Русское	Другие обозначения
ppm	млн ⁻¹ , $1 \cdot 10^6$	мкг/г
ppb	млрд ⁻¹ , $1 \cdot 10^9$	нг/г
ppr	трил ⁻¹ , $1 \cdot 10^{12}$	пг/г
ppquad	квард ⁻¹ , $1 \cdot 10^{15}$	фг/г

Например, если диоксид кремния имеет марку качества ОСЧ 10—5, то это означает, что он отнесен к категории особо чистых веществ (аббревиатура ОСЧ), в нем нормируется присутствие десяти примесей, суммарная массовая доля которых составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$ (второй индекс, цифра 5, является отрицательным десятичным логарифмом суммарной массовой доли нормируемых десяти примесей). Таким образом, массовая доля каждой из десяти примесей будет равна $1 \cdot 10^{-6}\%$.

Если в особо чистом веществе присутствуют как органические, так и неорганические примеси, то марка качества, характеризующая особо чистое состояние вещества, усложняется. Например, некоторое особо чистое вещество имеет марку качества ОСЧ 15—6, ОП 3—4. Аббревиатура ОП означает «органические примеси», а цифровые индексы 3—4 имеют тот же смысл, что и индексы, следующие за аббревиатурой ОСЧ.

Глава 3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В последние годы все более широко используют методы термодинамики для оценки возможностей осуществления различных химических процессов. Поэтому необходимо применение единой терминологии, единой системы обозначений и символов энергетических и термодинамических физических величин. Ниже приведены обозначения, термины и символы, которые рекомендованы комиссией по термодинамике ИЮПАК и практически уже используются в большинстве справочных изданий по химической термодинамике.

3.1. ЭНЕРГИЯ

Энергия (символ E , единица — Дж или кДж).

При отнесении значения энергии к количеству вещества единицей будет джоуль на моль (Дж/моль) или килоджоуль на моль (кДж/моль).

Размерность всех видов энергии: $\dim E = \text{L}^2\text{MT}^{-2}$ или при отнесении значения энергии к количеству вещества $\dim E = \text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}^{-1}$

Все виды энергии, кроме внутренней, отличают друг от друга подстрочными индексами: E_p — потенциальная энергия, E_k — кинетическая энергия, $E_{и}$ — энергия ионизации, $E_{ак}$ — энергия активации, E_e — энергия сродства к электрону, E_s — поверхностная энергия, $E_{ат}$ — энергия атомизации, $E_{кр}$ — энергия кристаллической решетки.

Энергия ионизации (символ $E_{и}$, единица — Дж, кДж) — энергия, необходимая для полного удаления электрона из атома, иона, радикала или молекулы в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи освобожденному электрону кинетической энергии.

Для этого вида энергии допускается применение внесистемной единицы — электрон-вольта (эВ). Соотношение $1 \text{ эВ/моль} = 96,495 \text{ кДж/моль}$.

Употребление прежнего наименования этого вида энергии — «потенциал ионизации» и символов I , ЭИ не рекомендуется.

Энергию ионизации обозначают символами: $E_{и1}$, если удален первый электрон; $E_{и2}$, если удален за первым второй электрон; $E_{и3}$, и т. д.

Энергия ионизации частиц всегда величина положительная, она наименьшая у атомов щелочных металлов (от 520,11 у Li до 384,05 кДж/моль у Fr) и наибольшая у атомов благородных газов (от 2371,94 у He до 1036,93 кДж/моль у Rn).

Кинетическая энергия (символ E_k , единица — Дж, кДж) — энергия движущихся частиц, определяемая из уравнения

$$E_k = mv^2/2,$$

где m — масса частицы, кг; v — ее скорость, м/с.

Применение для обозначения кинетической энергии символов T , W_k и других не рекомендуется.

Потенциальная энергия (символ E_p , единица — Дж, кДж) — энергия, зависящая от конфигурации системы, т. е. от взаимного расположения частиц системы и их положения во внешнем силовом поле.

Например, потенциальная энергия электрона, находящегося в поле действия ядра атома с зарядом ze , равна

$$E_p = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где e — элементарный заряд электрона, r — расстояние между ядром и электроном; ϵ_0 — электрическая постоянная.

Применение для обозначения потенциальной энергии символов Π , W_p и других не рекомендуется.

Энергия активации (символ $E_{ак}$, единица — Дж, кДж) — средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы, что-

бы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояния системы.

Реакции с участием заряженных частиц и рекомбинации свободных радикалов могут протекать без энергии активации, мгновенно.

Сродство к электрону (символ E_e , единица — Дж, кДж) — энергия, поглощаемая или выделяющаяся при присоединении электрона к частице в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи частице кинетической энергии.

Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов, особенно фтор ($E_e = -328,01$ кДж/моль).

Применение для обозначения сродства к электрону символов A , $SЭ$ и других не рекомендуется.

Поверхностная энергия (символ E_s , единица — Дж, кДж) — избыток энергии в поверхностном слое на границе двух фаз по сравнению с энергией в объеме этих фаз. Полная поверхностная энергия определяется работой по преодолению сил межмолекулярного взаимодействия при переходе частиц из объема фазы в поверхностный слой и изменением энтальпии при образовании новой поверхности.

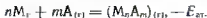
Если поверхностную энергию отнести к единице поверхности S , то новую физическую величину называть уже следует удельной поверхностной энергией (символ σ , единица — Дж/м²):

$$\sigma = E_s/S.$$

Для одной и той же жидкости значения σ и коэффициента поверхностного натяжения α (см. раздел 4.12) численно равны $\alpha = \sigma$ и имеют одну и ту же размерность: $\dim \sigma = \dim \alpha = \text{MT}^{-2}$.

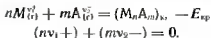
Энергия атомизации (символ $E_{ат}$, единица — Дж, кДж) — есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа индивидуальных атомов.

Энергии атомизации отвечает химический процесс:



Энергия ионной кристаллической решетки (символ $E_{кр}$, единица — Дж, кДж) — есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из газа отдельных противионов, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, т. е. не взаимодействующих друг с другом.

Энергия кристаллической решетки отвечает химическому процессу:



Символ U применять для обозначения энергии кристаллической решетки не рекомендуется.

Коэффициент Маделунга вещества В (символ A_B , безразмерная величина) — коэффициент в уравнении взаимо-

действия двух противоионов в кристалле:

$$E_{\text{пр}} = A_B \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2},$$

где z^+ и z^- — заряды ионов; e — заряд электрона; ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹; r — расстояние между ионами, м.

Значение A_B определяется формулой соединения, его геометрией и зарядами ионов. Коэффициент Маделунга учитывает взаимодействия данного иона с его окружением, суммирует все электростатические взаимодействия ионов в бесконечной кристаллической решетке и относит их к одной формульной единице и кратчайшему межмолекулярному расстоянию.

Название «константа Маделунга» и символ M применять не рекомендуется.

Значения коэффициента Маделунга обычно изменяются в пределах от 1,377 (LiOH, тетрагональная сингония, пространственная группа $P4$ (mm)) до 44,32 (V₂O₅, ромбическая сингония, пространственная группа P_{mca}).

Энергия межмолекулярного взаимодействия (символ $E_{\text{мв}}$, единица — Дж/моль, кДж/моль) — энергия электромагнитного взаимодействия электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой.

Энергия межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде суммы четырех ее составляющих:

$$E_{\text{мв}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}} + E_{\text{от}},$$

где $E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_a \mu_b^2}{kT r^3}$ — энергия ориентационного взаимодействия (Энергия Кеэзома) полярных молекул A и B , имеющих электрические дипольные моменты μ_a и μ_b ; k — константа Больцмана; T — термодинамическая температура; r — расстояние между центрами молекул;

$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha_a \mu_b^2}{r^6}$ — энергия индукционного взаимодействия (энергия Дебая) полярной молекулы A , имеющей постоянный электрический дипольный момент μ_a с неполярной молекулой B , у которой появляется наведенный (индуцируемый) электрический дипольный момент μ_b ;

$E_{\text{дис}} = -\frac{3\alpha_a \alpha_b}{4r^6} \frac{E_m E_b}{E_m + E_b}$ — энергия дисперсионного взаимодействия (энергия Лондона) неполярных молекул A и B , имеющими поляризуемости α_a и α_b ; E_m — энергия первой ионизации i -й молекулы; $E_{\text{от}} = b/r^n$ — энергия отталкивания молекул A и B друг от друга, b — постоянная отталкивания; $n = 5-15$.

Внутренняя энергия (символ U , единица — Дж, кДж) — энергия, зависящая только от термодинамического состояния системы. Существование внутренней энергии постулируется первым законом термодинамики. Абсолютное значение внутренней энергии не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Измерению поддается только изме-

нение внутренней энергии системы: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_1 и U_2 — внутренняя энергия исходного и конечного состояний системы. Если система совершает круговой процесс, то полное изменение внутренней энергии равно нулю: $\oint dU = 0$.

Внутренняя энергия является суммой кинетической (поступательной и вращательной) энергии хаотического движения частиц и микрочастиц вещества, межмолекулярной энергии, внутримолекулярной, т. е. химической энергии, внутриатомной и внутриядерной энергии частиц, составляющих систему, энергии электронного возбуждения и гравитационной энергии.

3.2. КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ

Количество теплоты (символ Q , единица — Дж или кДж) — самопроизвольное изменение внутренней энергии системы, имеющей температуру, которая отличается от температуры окружающей среды. Обмен внутренней энергией системы и окружающей среды в форме теплоты происходит путем теплопроводности, лучеиспускания и конвекции.

Калория (кал) или килокалория (ккал) как внесистемная единица количества теплоты из употребления изъята. Если все же по тем или иным соображениям ее приходится использовать, то следует указать ее соответствие единицам СИ, прежде всего джоулю. Определением калории в настоящее время является только ее соотношение с джоулем: $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж}$.

Соотношения джоуля с внесистемными единицами количества теплоты и энергии: $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{атм} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ} = 8,35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Удельное количество теплоты (символ q , единица — Дж/кг) — отношение количества теплоты, полученного или переданного системой, к массе m системы:

$$q = Q/m.$$

Размерность удельного количества теплоты $\dim q = \text{L}^2 \text{T}^{-2}$. Такие термины, как «теплосодержание», «запас теплоты», «приращение теплоты», являются термодинамически неверными. В системе содержится только внутренняя энергия в различных ее формах.

Коэффициент теплопроводности (символ λ , единица — Вт/(м·К)) — величина, входящая в уравнение Фурье:

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} dS dt,$$

где dQ — количество теплоты, перенесенное за время dt через поверхность площадью dS в направлении нормали x к этой поверхности в сторону убывания температуры, $\frac{dT}{dx}$ — градиент температуры.

Размерность коэффициента теплопроводности: $\dim \lambda = \text{LMT}^{-3} \text{O}^{-1}$.

Теплопроводность — перенос энергии в форме теплоты в результате хаотического движения частиц вещества.

Коэффициент теплообмена (символ α , единица — Вт/(м²·К)) — величина, входящая в уравнение закона охлаждения Ньютона:

$$dQ = \alpha dS d(\Delta T).$$

где ΔT — разность температур двух соприкасающихся сред, например жидкости в ее объеме и на поверхности стенки.

Размерность коэффициента теплообмена: $\dim \alpha = \text{MT}^{-3}\Theta^{-1}$.

Допускается применение термина «коэффициент теплоотдачи».

Конвекция — перенос энергии в форме теплоты при помощи движущейся среды, теплоносителя.

3.3. РАБОТА

Работа (символ W , единица — Дж, кДж или л·атм) — физическая величина, равная скалярному произведению вектора силы F на бесконечно малое перемещение вектора $d\mathbf{l}$ тела под действием этой силы:

$$\delta W = F d\mathbf{l}.$$

Элементарную работу обозначают через δW , а не dW , так как в общем случае она не является полным дифференциалом, т. е. значение работы зависит от пути процесса, характера движения тела или частицы. Если F — постоянная сила, равная одному ньютону (1 Н), совершает работу на пути l , длиной в 1 м по направлению, совпадающему с направлением силы, то единицей работы будет 1 Н·м = 1 Дж.

Работа, совершаемая газообразным веществом при его расширении или сжатии против сил внешнего давления, определяется соотношением

$$\delta W = p dV,$$

где p — внешнее давление, Па или атм; dV — изменение объема газа, л. В этом случае единицей работы является л·атм.

Работа равновесного расширения системы от объема V_1 до объема V_2 равна

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Работа электрическая (символ W_e , единица — Кл·В=Дж), совершаемая силами электростатического поля при перемещении точечного электрического заряда q , равна произведению значения этого заряда (Кл) на разность потенциалов φ_1 в начальной и конечной точках пути:

$$W_e = q(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Работа электрическая от пути не зависит и определяется только начальным (φ_1) и конечным (φ_2) положением в электростатическом поле электрического заряда. Один кулон-вольт равен одному джоулю, т. е. $1 \text{ Кл} \cdot \text{В} = 1 \text{ Дж}$.

Размерность работы, как и энергии, равна $\dim W = \text{L}^2 \text{MT}^{-2}$.

3.4. ТЕМПЕРАТУРА

Температура (символы T, t , единицы — К и $^{\circ}\text{C}$) — физическая величина, характеризующая степень нагретости вещества или системы. В состоянии термодинамического равновесия температуры всех веществ, образующих систему, одинаковы. Системой единиц — СИ допускается применение двух температурных шкал: термодинамической шкалы Кельвина и стоградусной шкалы Цельсия. Шкалы Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$) и Реомюра ($^{\circ}\text{R}$) исключены у нас в стране из обращения.

Для перевода температур, выраженных по шкалам Фаренгейта и Реомюра, в температуру по шкале Цельсия служат равенства:

$$t^{\circ}\text{R} = 0,8t^{\circ}\text{C}; \quad t^{\circ}\text{F} = 1,8t^{\circ}\text{C} + 32^{\circ}\text{C}.$$

Название термодинамической температуры кельвин (символ К) употребляется без надстрочного индекса K : 65 К, 298 К. Один кельвин равен $1/273,160$ термодинамической температуры тройной точки особо чистой воды. Координаты тройной точки: давление 611 Па, температура 273,160 К (рис. 1). Тройная точка воды в качестве реперной точки выбрана потому, что ее можно легко экспериментально определить и воспроизвести в температурном интервале меньше миллиградуса.

За абсолютный нуль термодинамической температуры принят 0 К. В температурной шкале Цельсия температура плавления чистого льда принята равной 0°C , а температура кипения чистой воды принята равной 100°C . Размер кельвина и градуса Цельсия одинаков: изменение температуры на 1 К эквивалентно изменению температуры на 1°C , $\Delta T \text{ К} = \Delta t^{\circ}\text{C}$. Однако нулевые точки этих шкал отличаются на $273,15^{\circ}$: $0 \text{ К} = -273,15^{\circ}\text{C}$, поэтому $t = (T - -273,15)^{\circ}\text{C}$.

Температура плавления льда 0°C ниже на $0,0100^{\circ}\text{C}$ температуры тройной точки воды и равна 273,150 К (см. рис. 1).

Физическая величина, «темпе-

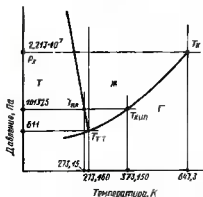


Рис. 1. Диаграмма состояния особо чистой воды:

$T, Ж$ и $Г$ — соответственно области твердого, жидкого и газообразного состояния воды, $T_{тр}$ — температура тройной точки, $T_{кип}$ — температура кипения воды, $T_{пл}$ — температура плавления льда, T_k — критическая температура

температура по Цельсию» имеет единый символ °С, который пишется слитно. Когда этот символ ставится за числовым значением температуры, то он отделяется от числа интервалом. Например, 25 °С, но не 25° С или 25°С. Допускается применение для обозначения температуры по Цельсию одного надстрочного индекса°. В этом случае надстрочный индекс не отделяется от числа. Например, 100°, а не 100 °, а температура читается так же, как и при использовании символа °С: «сто градусов Цельсия».

Целесообразно ниже 0 °С применять температурную шкалу Кельвина, а выше 0 °С — температурную шкалу Цельсия.

Для всех обычных термодинамических систем внутренняя энергия неограниченно возрастает с увеличением термодинамической температуры и поэтому термодинамическая температура в равновесных состояниях может быть только положительной.

В экспериментальных исследованиях обычно применяют Международную практическую температурную шкалу (сокращено МПТШ), которая является достаточно хорошим приближением к термодинамической шкале. Положение о МПТШ периодически подвергается пересмотру и уточнению. В настоящее время используют шкалу МПТШ-68 (табл. 4).

С помощью шкалы МПТШ-68 (набора некоторого числа хорошо воспроизводимых опорных точек, термодинамические температуры которых тщательно измерены), градуируются приборы для измерения температур.

Температуры МПТШ-68 снабжены индексом T_{68} или t_{68} . Наряду с определяющими (основными) опорными точками в МПТШ-68 имеются и вторичные точки отсчета, приводимые в специальных таблицах.

Криоскопический коэффициент (символ K_t , единица — К, если концентрация вещества измеряется в молярных долях, или К·кг·моль⁻¹, если концентрация вещества измеряется в моль/кг) —

Таблица 4. Определяющие опорные точки МПТШ-68

Вещество	Тип фазового равновесия	Давление, атм	T_{68} , К	t_{68} , °С
H ₂	Тройная точка	$6,939 \cdot 10^{-2}$	13,81	-259,34
	Точка кипения	0,32895	17,042	-256,108
Ne	Точка кипения	1,000	27,102	-246,048
	Точка кипения	1,000	90,188	-12,962
O ₂	Тройная точка	$1,54 \cdot 10^{-3}$	54,361	-218,789
	Тройная точка	$6,11 \cdot 10^{-3}$	273,16	0,01
H ₂ O	Точка кипения	1,000	373,15	100,000
	Точка плавления	—	505,1181	231,9681
Sn	Точка плавления	—	692,73	419,58
	Точка плавления	—	1235,08	961,93
Ag	Точка плавления	—	1337,58	1064,43
	Точка плавления	—		

Примечание. Оценочная погрешность измерения температур H₂, Ne, O₂ 0,01 К, для олова, цинка, серебра и золота соответственно 0,015; 0,03; 0,2 и 0,2 К.

коэффициент пропорциональности в уравнениях:

$$\Delta T = K_T c_m (B) \text{ и } \Delta T = K_T x_B,$$

где ΔT — понижение температуры замерзания растворителя ($\Delta T = T_0 - T_p$); T_0 — температура плавления чистого растворителя; T_p — температура замерзания растворителя в растворе, $c_m (B)$ — молярная концентрация, моль/кг; x_B — молярная доля.

Размерность криоскопического коэффициента $\dim K_T = \theta$ или $M\theta N^{-1}$.

Криоскопический коэффициент характеризует только растворитель и не зависит от природы растворенного вещества.

Приведенные выше уравнения справедливы для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов, подчиняющихся закону Рауля.

Значения K_T при использовании молярной концентрации равны для циклогексана, нитробензола, бензола, уксусной кислоты и воды соответственно 20,2; 6,85; 5,12; 3,90 и 1,858 $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Эбулиоскопический коэффициент (символ \mathcal{E}_T , единица — K , если концентрация вещества измеряется в молярных долях, или $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, если концентрация вещества измеряется в моль/кг) — коэффициент пропорциональности в уравнениях:

$$\Delta T = \mathcal{E}_T c_m (B) \text{ и } \Delta T = \mathcal{E}_T x_B,$$

где ΔT — повышение температуры кипения раствора ($\Delta T = T_p - T_0$); T_0 — температура кипения чистого растворителя; T_p — температура кипения раствора.

Размерность эбулиоскопического коэффициента $\dim \mathcal{E}_T = \theta$ или $M\theta N^{-1}$.

Приведенные выше уравнения верны только для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов, подчиняющихся закону Рауля.

Значения \mathcal{E}_T при использовании молярной концентрации равны для циклогексана, нитробензола, бензола, уксусной кислоты и воды соответственно 2,75; 5,27; 2,63; 3,07 и 0,516 $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Критическая температура (символ T_k , единица — K) — температура критического состояния вещества, когда отсутствует различие между жидким и газообразным состояниями вещества, исчезает граница раздела фаз. В однокомпонентной системе при T_k и p_k обращаются в нуль значения изменения энтальпии парообразования и коэффициент поверхностного натяжения (см. раздел 4.12), обращаются в бесконечность теплоемкости C_p и C_v и коэффициент теплопроводности.

Критическое состояние вещества характеризуется в однокомпонентной системе критическими значениями T_k и p_k , а в многокомпонентных системах еще и критическим составом (x_k).

Температура тройной точки (символ $T_{тр}$, единица — K) — температура равновесного сосуществования в однокомпонентной системе трех фаз: кристаллической, жидкой и газообразной.

Температуры фазовых переходов первого рода у вещества имеют следующие обозначения: $T_{пл}$ — температура плавления, $T_{ки}$ — температура кипения (испарения); $T_{сб}$ — температура сублимации (возгонки); $T_{кр}$ — температура кристалли-

зации. $T_{кд}$ — температура конденсации, $T_{дс}$ — температура десублимации (кристаллизации вещества из пара). Подстрочный индекс рекомендуется ограничивать двумя буквами, тем не менее возможно употребление и трехбуквенных подстрочных индексов, если приведенные выше двухбуквенные индексы совпадают с индексами символов других физических величин, приводимых в тексте. Например, $T_{кип}$ — температура кипения, $T_{суб}$ — температура сублимации и т. д.

Температура Кюри (символ θ_K , единица — К) — максимальная термодинамическая температура, до которой вещество еще обладает ферромагнитными свойствами. Выше температуры Кюри вещества парамагнитны. Например, для Ni значение $\theta_K = 631$ К, а для Co значение θ_K равно 1404 К.

Выше температуры Кюри исчезают также характерные свойства сегнетоэлектриков.

Температура Кюри для ферромагнетиков является температурой фазового перехода второго рода. При этой температуре теряются ферромагнитные свойства кристаллов и изменяются параметры кристаллической решетки, теплоемкость, электрическая проводимость и другие физические характеристики.

Температура Нееля (символ θ_N , единица — К) — максимальная термодинамическая температура, до которой вещество еще обладает антиферромагнитными свойствами. Выше температуры Нееля вещество приобретает парамагнитные свойства. Например, значение θ_N для MnF_2 равно 72 К.

Температура перехода вещества в сверхпроводящее состояние (символ T_c , единица — К) — температура, ниже которой вещества переходят в сверхпроводящее состояние, их электрическое сопротивление падает до нуля.

Характеристическая (дебаевская) температура кристаллического вещества В (символ θ_V , единица — К) — физическая величина, определяемая из соотношения

$$\theta_V = h \frac{\nu_V}{k},$$

где h — постоянная Планка; ν_V — характерная для кристалла частота колебаний частиц вещества В; k — постоянная Больцмана.

Чем мягче вещество, тем меньше значение θ_V . Например, для свинца $\theta_V = 87,2$ К, а для алмаза $\theta_V = 1860$ К.

Статистическая температура (символ θ_c , единица — Дж) — температура, определяемая соотношением $\theta_c = kT$ и входящая в виде произведения kT в уравнение статистической суммы или суммы по состояниям (см. раздел 3.15).

Температуропроводность (символ α , единица — $m^2 \cdot c^{-1}$) — физическая величина, характеризующая скорость выравнивания температуры в веществе при нестационарной теплопроводности и численно равная отношению теплопроводности λ к объемной теплоемкости:

$$\alpha = \lambda / (c_{mp} \rho),$$

где c_{mp} — удельная теплоемкость вещества при постоянном давлении, Дж/(кг·К); ρ — плотность вещества, кг/м³.

Размерность температуропроводности: $\dim \alpha = L^2 T^{-1}$.

3.5. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпия (символ H , единица — Дж или кДж, кДж·моль⁻¹) термодинамическая функция, определяемая равенством

$$H = U + pV.$$

При $p = \text{const}$ $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Символ Δ во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным 2 и исходным 1 состояниями системы, в частности $\Delta H = H_2 - H_1$.

Изменение энтальпии при образовании вещества в химической реакции, при плавлении, сублимации и испарении обозначается подстрочными индексами между символами Δ и H соответственно: $\Delta_f H$, $\Delta_l H$, $\Delta_m H$; $\Delta_s H$, $\Delta_v H$ [f — formation, r — reaction; m — melting; s — sublimation, v — vaporization].

Символы $\Delta H^\circ(T)$ и $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$ означают изменение энтальпии при стандартном состоянии веществ, участвующих в реакции или при фазовом превращении, если температура системы T или 298,15 K.

Применение подстрочных индексов, обозначающих температуру, ΔH°_p или ΔH°_{298} не рекомендуется.

Парциальные значения изменения энтальпии обозначают чертой над символом H , например $\bar{H}^\circ(T)$:

$$\Delta \bar{H}^\circ = \left[\frac{\partial(\Delta H^\circ)}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j}$$

Для обозначения парциальной энтальпии смешения i -го компонента системы применяют надстрочный индекс M (от англ. mixture — смесь):

$$\Delta \bar{H}_i^M(T).$$

Избыточное парциальное изменение энтальпии i -го компонента системы обозначают надстрочным индексом E (от англ. excess — избыток):

$$\Delta \bar{H}_i^E(T)$$

Размерность энтальпии: $\dim H = \text{L}^2\text{MT}^{-2}$ или $\text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}^{-1}$.

3.6. ЭНТРОПИЯ

Энтропия (символ S , единица — Дж·моль⁻¹·K⁻¹) — термодинамическая функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), которым система обменивается с окружающей средой, к термодинамической температуре источника теплоты:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

В статистической термодинамике:

$$S = k \ln \omega,$$

где k — постоянная Больцмана; ω — вероятность данного состояния системы.

В изолированных системах при любых обратимых процессах энтропия не изменяется ($dS = 0$), а при необратимых возрастает ($dS > 0$).

Энтропия всех индивидуальных идеально кристаллических веществ в состоянии равновесия при 0 К равна нулю ($\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$), поэтому энтропия любого вещества простого или сложного называется абсолютной и всегда имеет положительное значение.

Размерность энтропии: $\dim S = L^2 M T^{-2} \theta^{-1}$.

Для стандартного состояния вещества энтропию обозначают символом $S^\circ(T)$ или $S^\circ(298 \text{ K})$. Изменение энтропии в реакциях и фазовых превращениях вещества, находящегося в стандартном состоянии, обозначают символами $\Delta_i S^\circ(T)$ или $\Delta_i S(298 \text{ K})$, где i — подстрочный индекс, указывающий характер реакции или фазового превращения ($i \equiv f, r, m, s, v$, см. раздел 3.5).

Парциальная молярная энтропия, парциальная молярная энтропия смешения, избыточная парциальная молярная энтропия обозначаются соответственно:

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad \bar{S}_i^M, \quad \bar{S}_i^E.$$

3.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Энергия Гиббса (символ G , единица — Дж, кДж, Дж·моль⁻¹, кДж·моль⁻¹) — термодинамическая функция состояния системы, определяемая равенством

$$G = H - TS = U + pV - TS,$$

где H — энтальпия; T — термодинамическая температура; S — энтропия; U — внутренняя энергия; p — давление; V — объем.

Изменение энергии Гиббса при $p, T = \text{const}$ равно

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса в закрытой системе для необратимых, самопроизвольно протекающих процессов, меньше нуля ($\Delta G < 0$), а для обратимых, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, равно нулю ($\Delta G = 0$).

Изменение энергии Гиббса, когда система находится в стандартном состоянии, обозначается $\Delta_i G^\circ(T)$ или $\Delta_i G^\circ(298 \text{ K})$, где подстрочным индексом i отмечается вид процесса ($i \equiv F, r, m, s, v$, см. раздел 3.5).

Парциальная молярная энергия Гиббса, парциальная молярная энергия Гиббса процесса смешения, избыточная парциальная моляр-

ная энергия Гиббса i -го компонента системы обозначаются соответственно:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \bar{G}_i^M, \bar{G}_i^E.$$

Размерность энергии Гиббса: $\dim G = \text{L}^2\text{MT}^{-2}$ или $\text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}^{-1}$.

Употребление терминов «изобарно-изотермический потенциал», «изобарный потенциал», «термодинамический потенциал Гиббса», «свободная энтальпия» и символов Z и Φ не рекомендуется.

3.8. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Энергия Гельмгольца (символ A , единица — Дж, кДж, Дж·моль⁻¹, кДж·моль⁻¹) — термодинамическая функция состояния системы, определяемая равенством

$$A = U - TS.$$

Изменение энергии Гельмгольца при $V, T = \text{const}$:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S.$$

Символ ΔA для систем, находящихся в стандартном состоянии, обозначают: $\Delta_i A^\circ(T)$ или $\Delta_i A^\circ(298 \text{ K})$, где подстрочный индекс i отмечает вид процесса ($i \equiv f, r, m, s$ или v , см. раздел 3.5).

Парциальная молярная энергия Гельмгольца, парциальная молярная энергия Гельмгольца процесса смешения, избыточная парциальная молярная энергия Гельмгольца i -го компонента системы обозначаются соответственно:

$$\bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \bar{A}_i^M, \bar{A}_i^E.$$

Размерность энергии Гельмгольца: $\dim A = \text{L}^2\text{MT}^{-2}$ или $\text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{N}^{-1}$.

Употребление терминов «изохорно-изотермический потенциал», «свободная энергия», «изохорный потенциал» и символа F не рекомендуется.

3.9. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Теплоемкость вещества (символ C , единица — Дж·К⁻¹) равна отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), сообщенного веществу в каком-либо процессе, к изменению температуры этого вещества:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Размерность теплоемкости: $\dim C = \text{L}^2\text{MT}^{-2}\theta^{-1}$.

Молярная теплоемкость (символ C_n , единица — Дж·моль⁻¹·К⁻¹) — физическая величина, равная отношению истинной теплоемкости к количеству вещества:

$$C_n = C/n_B.$$

Размерность молярной теплоемкости: $\dim C_m = L^2 M T^{-2} \theta^{-1} N^{-1}$.
 Удельная теплоемкость (символ C_m , единица — Дж·кг⁻¹·К⁻¹) — физическая величина, равная отношению истинной теплоемкости вещества к его массе:

$$C_m = C/m_v.$$

Размерность удельной теплоемкости: $\dim C_m = L^2 T^{-2} \theta^{-1}$.

Молярная теплоемкость при постоянном давлении (символ C_p , единица — Дж·моль⁻¹·К⁻¹) — определяется соотношением

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

где δQ_p — бесконечно малое количество теплоты, полученное веществом при постоянном давлении; H — энтальпия.

Молярная теплоемкость при постоянном объеме (символ C_v , единица — Дж·моль⁻¹·К⁻¹) — определяется соотношением:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

где δQ_v — бесконечно малое количество теплоты, полученное веществом при постоянном объеме; U — внутренняя энергия.

Молярная теплоемкость вещества, находящегося в стандартном состоянии, имеет обозначения: $C_p^\circ(T)$, $C_v^\circ(T)$, $C_p^\circ(298 \text{ К})$. Для одного моля идеального газа: $C_p^\circ(T) - C_v^\circ(T) = R = 8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Парциальная молярная теплоемкость при постоянном давлении имеет символ \bar{C}_p и ее значение определяется частной производной.

$$\bar{C}_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{p, i}$$

Парциальные молярные теплоемкости могут иметь как положительное, так и отрицательное значение.

8.10. СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

За стандартное состояние твердых веществ различного состава принято принимать состояние чистого кристаллического вещества, находящегося при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па) в виде наиболее стабильной в этих условиях модификации.

Исключения представляют фосфор и олово. Их стабильные модификации — ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова — трудно доступны. Поэтому за стандартное состояние принимают для фосфора тетрафосфор (P₄, белый фосфор), а для олова — белое олово (β-олово) при давлении в 1 атм (101 325 Па).

Стандартное состояние всех жидких веществ, включая Вг₂ и Нg, различного состава — это состояние чистой жидкости находящейся при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па).

Стандартным состоянием всех газообразных веществ различного состава является состояние чистых газов, находящихся при данной температуре под давлением в 1 атм (101 325 Па).

Такие термодинамические функции, как U , H , G и A , представляют в виде разности их значений между двумя состояниями ве-

щества, одно из которых принимают за стандартное. Выбор стандартного состояния в общем случае произволен.

Символы стандартного состояния: $\Delta U^\circ(T)$; $\Delta H^\circ(T)$; $\Delta G^\circ(T)$; $\Delta A^\circ(T)$.

Для растворенных веществ за стандартное состояние принимают гипотетическое состояние, при котором изменение парциальной энтальпии одномолярного раствора ($c_m = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) равнялось бы изменению парциальной энтальпии раствора при бесконечном разбавлении. Таким образом, стандартным состоянием растворенного вещества и растворителя будет их состояние в бесконечно разбавленном растворе, в котором активности веществ равны концентрациям.

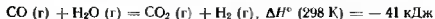
Изменение энтальпии и энергии Гиббса образования всех простых веществ в их стандартных состояниях принимают равным нулю при любой температуре: $\Delta_f H^\circ(T) = 0$; $\Delta_f G^\circ(T) = 0$.

Стандартные условия. За стандартные условия, в которых находится вещество, принимают давление в 1 атм (101 325 Па) и температуру, равную 298,15 К. Стандартные термодинамические условия введены для табулирования значений термодинамических функций. Обозначения: $\Delta H^\circ(298 \text{ К})$; $\Delta G^\circ(298 \text{ К})$, $S^\circ(298 \text{ К})$; $C_p^\circ(298 \text{ К})$.

Для химической реакции стандартные условия означают равенство температур реагентов и продуктов реакции и поддержание для каждого газообразного участника реакции постоянного давления, равного 1 атм (101 325 Па). Если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то также необходимо поддержание давления в 1 атм (101 325 Па).

Стандартные условия могут быть реализованы при любой постоянной температуре, однако чаще всего применяется температура, равная 298,15 К, которую в обозначениях стандартных условий вводят в сокращенной записи 298 К.

Например, запись реакции:



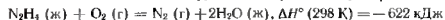
означает, что при давлении каждого участника реакции в 1 атм (общее давление в системе 4 атм) и общей температуре, равной 298,15 К, реакция сопровождается выделением 41 кДж количества теплоты.

Нормальные условия. Нормальные условия — состояние газообразного вещества при давлении в 1 атм (101 325 Па) и температуре 273,15 К или 0 °С. В этом случае 1 моль идеального газа будет иметь объем в 22,414 л.

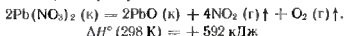
3.11. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЗНАКОВ

Рекомендациями ИЮПАК и стандартом СЭВ введена единая термодинамическая система знаков. Изменение энтальпии в экзотермических реакциях имеет отрицательный знак [$-\Delta_r H^\circ(T)$], если система выделяет часть своей внутренней энергии в окружающую среду в виде определенного количества теплоты. Изменение энтальпии в эндотермической реакции имеет положительный знак

$[+\Delta_r H^\circ(T)]$, если система увеличивает запас своей внутренней энергии за счет приобретения энергии в виде определенного количества теплоты извне, из окружающей среды. Например,



Если символ $\Delta_r H^\circ(T)$ следует сразу за конкретной реакцией, к которой он относится, то подстрочный индекс r в $\Delta_r H^\circ(T)$ опускается (см раздел 3.5). Например,



Первая реакция экзотермическая, а вторая эндотермическая. Аналогичные знаки имеет и тепловой эффект химических реакций. При $p = \text{const}$ вместо символа Q_p в термохимических уравнениях применяют символ ΔH : $Q_p = \Delta H(T)$.

3.12. АКТИВНОСТЬ

Активность вещества В (символ a_B , единица — единицы концентрации вещества В) физическая величина, определяемая из уравнения $\mu = \mu^\circ + RT \ln a_B$, где μ и μ° — химические потенциалы соответственно в данном и стандартном состояниях; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — термодинамическая температура.

Числовое значение активности зависит от выбора стандартного состояния, от которого ведут отсчет химического потенциала. В стандартном состоянии активность i -го компонента равна единице: $a_i = 1$.

Активность электролита, диссоциирующего в растворе на ν_+ — катионы и ν_- — анионы, имеет обозначение a_{\pm} : $a_{\pm} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} (c_m \gamma_{\pm})^{\nu}$, где c_m — моляльная концентрация электролита, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; γ_{\pm} — средний ионный моляльный коэффициент активности.

Абсолютная активность вещества В (символ λ_B , единица — единицы концентрации вещества В) в растворе есть число, определяемое выражением

$$\lambda_B = \exp [\mu_B / (RT)],$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — термодинамическая температура; μ_B — химический потенциал вещества В в растворе (см. раздел 3.13).

Фугитивность газообразного вещества В (символ Φ_B , единицы — атм, Па), определяют из уравнения

$$dG(T) = RT d \ln \Phi.$$

Фугитивность используют вместо давления в уравнениях состояния реальных газов, когда они находятся под большим давлением и при низких температурах. Например, для азота при $p = 6000 \text{ атм}$ и $T = 198 \text{ К}$ фугитивность равна $\Phi = 2 \cdot 10^5 \text{ атм}$.

При обычных давлениях и температурах, когда состояние реальных газов близко к состоянию идеального газа, фугитивность чистого газа совпадает со зна

ченным его давлением $p = \Phi$, а в смеси газов $\bar{p}_i = px_i = \Phi_i$ (\bar{p}_i — парциальное давление i -го газа).

Замена давления fugитивностью в уравнениях для химического потенциала и для констант равновесия делает эти уравнения справедливыми для реальных газов и их смесей.

Коэффициенты активности (символы f , γ , y , безразмерные величины) — равны отношению активности вещества к его аналитической концентрации. В соответствии с различным выражением концентрации раствора коэффициенты активности равны

$$f = \frac{a_B}{x_B}, \quad \gamma = \frac{a_B}{c_B} \quad \text{и} \quad y = \frac{a_B}{c_B},$$

где f , γ и y — соответственно рациональный, моляльный и молярный коэффициенты активности; x_B , c_B и C_B — соответственно молярная доля, моляльная и молярная концентрации вещества в растворе.

Коэффициент активности характеризует работу перенесения моля растворенного вещества из идеального раствора в реальный при $p, T = \text{const}$.

Такие названия коэффициентов активности, как «коэффициент активности на основе молярных долей», «коэффициент активности на основе моляльности», «коэффициент активности на основе молярной концентрации», применять не рекомендуется.

Коэффициент fugитивности (символ ϕ , безразмерная величина) — отношение fugитивности вещества к его давлению:

$$\phi = \Phi/p.$$

Для идеальных газов $\phi = 1$ и $\Phi = p$.

3.13. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Химический потенциал (символ μ , единица — Дж·моль⁻¹) компонента в данной фазе является парциальной молярной энергией Гиббса, определяемой уравнением

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \bar{G}_i,$$

где G — энергия Гиббса данной фазы; n_i — количество i -го компонента, моль; T — термодинамическая температура; p — давление; n_j — количество всех остальных компонентов ($j \neq i$).

Химический потенциал равен также частым производным:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j},$$

где U — внутренняя энергия; H — энтальпия; A — энергия Гельмгольца; S — энтропия; V — объем.

Размерность химического потенциала: $\dim \mu = \text{L}^2 \text{MT}^{-2} \text{N}^{-1}$.

3.14. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА

Ионная сила раствора (символ I_m , единица — моль·кг⁻¹, символ I_c , единица — моль·л⁻¹), определяют из уравнений:

$$I_m = 0,5 \sum_i c_{m_i} z_i^2 \text{ и } I_c = 0,5 \sum_i c_{v_i} z_i^2,$$

где c_m и c_v — моляльная и молярная концентрации; z_i — формальный заряд ионов.

Размерность ионной силы раствора: $\dim I_m = \text{M}^{-1}\text{N}$ и $\dim I_c = \text{L}^{-3}\text{N}$.

Ионная сила входит в качестве параметра в ряд уравнений, описывающих термодинамические и кинетические свойства растворов электролитов. В частности, средний коэффициент активности ионов в разбавленном водном растворе ($c_v < 10^{-3} \text{ M}$) равен при 25 °C:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5085(z_+ z_-) \sqrt{I_m},$$

где z_+ и z_- — формальные заряды катиона и аниона.

Коэффициент активности данного сильного электролита одиноков во всех разбавленных растворах ($c_v < 10^{-3} \text{ M}$) с равной ионной силой.

Символ μ для обозначения ионной силы применять не рекомендуется.

3.15. СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ СИСТЕМЫ

Сумма по состояниям системы (символы Z или Q , безразмерная величина) — характеризует распределение молекул по энергетическим уровням:

$$Z = \sum g_i \exp(-E_i/kT),$$

где g_i — статистический вес состояния i ; k — константа Больцмана; T — термодинамическая температура; E_i — энергия i -го уровня.

Другое название рассматриваемой физической величины — статистическая сумма.

Статистический вес (символ g_i , безразмерная величина) — число подуровней энергии, на которые распадается данный уровень внутримолекулярной энергии E_i , иначе это число возможных квантовых состояний, имеющих одинаковую или почти одинаковую энергию.

Другое название величины g_i «кратность вырождения» применять не рекомендуется.

3.16. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Осмотический коэффициент растворителя S в растворе (символ φ_s , безразмерная величина) — число, определяемое для неэлектролитов соотношениями:

$$\varphi_s = (\mu_s - \mu_s^0) / RTM_s \sum_i (c_{m_i}) \text{ и}$$

$$\varphi_s = \left(\ln \frac{\lambda_s}{\lambda_s^\#} \right) [M_s \sum_i (c_m)_i]^{-1},$$

где μ_s и $\mu_s^\#$ — соответственно химические потенциалы растворителя S в растворе и чистого растворителя при одних и тех же температуре и давлении; M_s — молярная масса растворителя S; c_m — моляльности в растворе веществ A, B, C...; λ_s и $\lambda_s^\#$ — абсолютные активности соответственно растворителя S в растворе и чистого растворителя при одном и том же давлении и температуре.

Для водных растворов электролитов:

$$\varphi_s = - \frac{55,51}{z c_m} a_s,$$

где z — число ионов, образуемых молекулой электролита; a_s — активность растворителя S.

Осмотический коэффициент введен для характеристики свойств растворителя. Значение его зависит в общем случае от способа выражения состава раствора. Например, значение $\varphi_{н.о.}$ для раствора, содержащего 2 моль NaCl на 1 кг воды, равно 0,983, а при концентрации того же вещества, равной 6 моль/кг, $\varphi_{н.о.} = 1,271$.

Глава 4

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

4.1. ВРЕМЯ

Время (символ t), единица — с). Во всех системах физических величин единицей времени является секунда. Допускается применение внесистемной единицы времени: минуты, часа, суток: 1 сут = 24 ч = 1440 мин = 86 400 с.

Время релаксации (символ τ_r , единица — с) — промежуток времени, в течение которого отклонение какого-либо параметра системы от его термодинамического равновесного значения уменьшается в $e = 2,718...$ раз. Значение τ_r связано с константой прямой и обратной реакций. Доступные измерению значения τ_r лежат в диапазоне от 10^6 лет до 10^{-9} с.

Период (символ T , единица — с) — наименьший промежуток времени, необходимый для завершения одного полного цикла периодически изменяющейся величины.

Частота (символ ν , единица — Гц) — число циклов периодического процесса, протекающих в единицу времени:

$$\nu = T^{-1}.$$

Один герц — частота, равная одному циклу в секунду (1 Гц = 1 с⁻¹). Частота синусоидальной электромагнитной волны связа-

на с ее длиной λ и волновым числом $\bar{\nu}$ соотношением $\nu = c\lambda^{-1} = c\bar{\nu}$, где c — скорость света в вакууме.

Угловая частота (символ ω , единица — c^{-1}) — величина, равная $2\pi\nu$:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi T^{-1}$$

Названия величины ω — «круговая частота», «циклическая частота» применять не рекомендуется.

В единице частоты опущена описательная ее часть — волна (цикл). Полная единица частоты — волна· c^{-1} . Электромагнитная волна является первичным стандартом длины, так же как первичным стандартом времени является секунда.

Волновое число $\bar{\nu}$ также имеет единицу волна· m^{-1} , а не m^{-1} или cm^{-1} и представляет собой число волн в единице длины.

В выражении $E = h\nu$: E (Дж) = h (Дж·с/волна) · ν (волна/с). Постоянная Планка h показывает значение действия, присущего одной волне света, свойственное одному фотону, который и является точной длиной одной волны, единицей классического волнового ряда.

4.2. ДЛИНА, ДИАМЕТР И РАДИУС

Длина, диаметр и радиус (символ длины l , символ диаметра d и символ радиуса r , единицы — м, см, мм и нм).

Применение внесистемной единицы ангстрема Å ограничено: $1 \text{ Å} = 100 \text{ пм}$.

При указании размеров атомов, ионов и молекул, межатомных и межмолекулярных расстояний применяют доли метра: нанометр (10^{-9} м, нм) и пикометр (10^{-12} м, пм).

Все единицы длины неметрического происхождения к применению запрещены («кикс-единица», «ферми», «микрон», «миллимикрон» и др.).

Угол плоский (символы α , β , γ , φ , θ и т. д., единицы — °...) — угол между двумя радиусами плоской окружности.

Радян равен углу φ между двумя радиусами окружности, длина дуги l между которыми равна радиусу r :

$$\varphi = l/r.$$

Если $l = 1 \text{ м}$ и $r = 1 \text{ м}$, то $\varphi = 1 \text{ рад} = 57^{\circ}17'44,80625''$. Выбор радиана в качестве единицы СИ не является удачным. Радян как единица плоского угла малоприменима для практических целей. Поэтому для измерения плоских углов следует пользоваться внесистемной единицей — градусом и десятичными долями от него единицами: минутой, обозначение $'$..., и секундой, обозначение $''$...

Соотношения: $1^{\circ} = 1,745 \cdot 10^{-2} \text{ рад}$; $360^{\circ} = 2\pi \text{ рад}$, $180^{\circ} = \pi \text{ рад}$, $90^{\circ} = \pi/2 \text{ рад}$ и т. д.

4.3. ПЛОЩАДЬ

Площадь (символ S , единица — m^2 , cm^2). Во всех системах за единицу площади принимают площадь квадрата, сторона которого равна единице длины.

Эффективное поперечное сечение (символ σ , единица — барн) — применяют в физике атомных, ионных и молекулярных столкновений, в кинетической теории газов, сталкивающихся частиц; 1 барн = 10^{-24} см².

4.4. ДАВЛЕНИЕ

Давление (символ p , единица — Па) — определяется силой, действующей перпендикулярно площади и равномерно распределенной по ней:

$$p = F/S.$$

В химической термодинамике единицей давления является 1 атм = 101 325 Па; 1 Па = 1 Н·м⁻². Внесистемная единица давления «бар» применяется только как единица, равная 10⁵ Па.

Размерность давления: $\dim p = L^{-1}MT^{-2}$.

Такие единицы давления, как мм рт. ст. или торр, применять не рекомендуется, хотя использование ртутных и водяных манометров технически очень удобно. Соотношение единиц: 1 торр = 1 мм рт. ст. = 133,3 Па.

Парциальное давление i -го газа в смеси (символ \bar{p}_i , единица — Па, атм) — это давление, под которым находился бы этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы, а объем и температура смеси сохранились прежними:

$$\bar{p}_i = p x_i,$$

где x_i — молярная доля i -го газа в смеси; p — давление всей смеси газов.

Давление осмотическое (символ π , единица — Па, атм) — это давление, которое производил бы растворенный неэлектролит, если бы он в виде идеального газа занимал тот же объем, который занимает раствор, при той же температуре:

$$\pi = c_B RT,$$

где c_B — молярная концентрация вещества В, моль/л; R — универсальная газовая постоянная, равная 0,082057 л·атм·К⁻¹·моль⁻¹ или 8314,4255 л·Па·К⁻¹·моль⁻¹.

Осмотическое давление появляется при осмосе, сампроизвольном проникновении растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (мембраной). Осмотическое давление π равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос и в системе установилась равновесие.

Для слабых электролитов:

$$\pi = i c_B RT,$$

где $i = 1 + \alpha(z - 1)$ — безразмерный коэффициент Вант-Гоффа; z — число ионов, образуемых при распаде одной молекулы при степени ее электролитической диссоциации α .

Размерность осмотического давления: $\dim \pi = L^{-1}MT^{-2}$.

Термодинамический коэффициент давления (символ β , единица — K^{-1} , $^{\circ}C^{-1}$) — величина, характеризующая относительное изменение давления системы при изохорном увеличении ее температуры на единицу:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Термический коэффициент давления (символ β_0 , единица — K^{-1} , $^{\circ}C^{-1}$) — величина, определяемая соотношением

$$\beta_0 = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

где p_0 — давление при $0^{\circ}C$.

4.5. ОБЪЕМ

Объем (символ V , единица — m^3 , cm^3). Название такой единицы объема, как «литр» ($1 \text{ л} = 10^{-3} m^3$), рассматривается как специальное название кубического дециметра (dm^3). Аналогично, название единицы объема миллилитр (мл) является специальным названием кубического сантиметра (cm^3). С 1964 г. единица объема 1 л приравнена к единице объема 1 dm^3 .

При очень точных измерениях следует применять соотношение: $1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3$.

Молярный объем (символ V_n , единица — $л \cdot \text{моль}^{-1}$) — объем 1 моль вещества В:

$$V_n = V_B / n_B.$$

Для идеального газа значение $V_n = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1 атм, $0^{\circ}C$).

Размерность молярного объема: $\dim V_n = L^3 N^{-1}$.

Удельный объем (символ V_m , единица — $m^3 \cdot \text{кг}^{-1}$; $л \cdot \text{кг}^{-1}$; $мл \cdot \text{г}^{-1}$) — равен объему вещества В, деленному на его массу m_B :

$$V_m = V_B / m_B.$$

Удельный объем — величина, обратная плотности.

Размерность удельного объема: $\dim V_m = L^3 M^{-1}$.

Объем эквивалентов газообразного вещества В (символ $V_{\text{эк}}(B)$, единица — $л \cdot \text{моль}^{-1}$) — объем данного газа V_B , деленный на количество вещества эквивалентов В ($n_{\text{эк}}(B)$):

$$V_{\text{эк}}(B) = V_B / n_{\text{эк}}(B).$$

Так как для газов, условно принимаемых за идеальные, $n_B = V_B / V_n$, где $V_n = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ при нормальных условиях, то

$$V_{\text{эк}}(B) = 22,414 / z_B,$$

где z_B — эквивалентное число вещества В (см. раздел 2.1).

Таким образом, объем эквивалентов газообразного вещества в конкретной химической реакции, протекающей в нормальных усло-

виях, в z_B раз меньше молярного объема одного моля идеального газа.

Размерность объема эквивалентов: $\dim V_{\text{эк}}(\mathbf{B}) = L^3 N^{-1}$.

Парциальный объем i -го газа в смеси (символ V_i , единица — м^3 , л, см^3) — объем i -го газа после удаления из смеси всех остальных газов при сохранении прежними давления и температуры.

Объем смеси идеальных газов равен сумме их парциальных объемов (закон Амага):

$$V = \sum_{i=1}^N \bar{V}_i.$$

Парциальный объем i -го газа равен произведению объема смеси на молярную долю этого газа:

$$\bar{V}_i = x_i V.$$

Размерность парциального объема: $\dim \bar{V}_i = L^3$.

Коэффициент объемного расширения идеальных газов (символ α_V , единица — К^{-1} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) — величина, обратная значению $T = 273,15 \text{ К}$:

$$\alpha_V = 0,00366 (p = \text{const}).$$

Размерность коэффициента объемного расширения: $\dim \alpha_V = \theta^{-1}$.

Объемное расширение вещества В (символ θ_B , безразмерная величина) — отношение изменения объема к исходному объему:

$$\theta_B = \Delta V / V_B.$$

Термодинамический коэффициент объемной расширяемости вещества В или системы (символ α , единица — К^{-1} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) — величина, характеризующая относительное изменение объема вещества или системы при изобарном увеличении их температуры на единицу:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p,$$

где T и t — соответственно температура в К и $^{\circ}\text{C}$.

Размерность термодинамического коэффициента объемной расширяемости: $\dim \alpha = \theta^{-1}$.

Термический коэффициент объемного расширения вещества В или системы (символ α_0 , единица — К^{-1} или $^{\circ}\text{C}^{-1}$) — величина, определяемая соотношением

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p,$$

где V_0 — объем вещества или системы при 0°C .

Размерность термического коэффициента объемного расширения: $\dim \alpha_0 = \theta^{-1}$.

Коэффициент изотермической сжимаемости вещества В или системы (символ κ , единица — Па^{-1} , атм^{-1}) — величина, характеризующая относительное изменение объема вещества или системы при изотермическом уменьшении давления на единицу:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Размерность коэффициента изотермической сжимаемости: $\dim \kappa = \text{Л}^{-1} \text{МТ}^{-2}$.

4.6. ПЛОТНОСТЬ

Плотность вещества В (символ ρ_B , единица — $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$) — величина, равная отношению массы вещества к его объему:

$$\rho_B = m_B / V_B$$

Плотность, выраженная в $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$, совпадает с выражением плотности в $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Размерность плотности: $\dim \rho_B = \text{Л}^{-3} \text{М}$.

Не следует отождествлять существенно разные понятия: «плотность» и «удельный вес».

Удельный вес (символ γ , единица — $\text{Н} \cdot \text{м}^{-3}$) — величина, равная отношению веса, т. е. силы тяжести, к объему:

$$\gamma = G / V,$$

где G — вес вещества, Н; V — объем, м^3 .

Удельный вес зависит от ускорения свободного падения g и может быть выражен как произведение плотности вещества на ускорение свободного падения:

$$\gamma = \rho_B g.$$

Размерность удельного веса: $\dim \gamma = \text{Л}^{-2} \text{МТ}^{-2}$.

Относительная плотность (символ d , величина безразмерная) — плотность данного вещества ρ_B , деленная на плотность вещества, взятого за эталон, ρ_0 :

$$d = \rho_B / \rho_0.$$

Таким эталоном или стандартным веществом является либо вода (давление 101 325 Па, температура 3,98 °С), либо сухой воздух при нормальных условиях (0 °С, 101 325 Па). Плотность воды при 3,98 °С и 101 325 Па равна 1,0000 $\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$, а воздуха в нормальных условиях — 1,2928 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ при составе (масс доли): 0,7547 N_2 , 0,2310 O_2 , 0,0129 Ar и 0,00046 CO_2 .

Так как плотность и относительная плотность зависят от температуры, то подстрочным индексом указывают температуру, при которой производилось измерение плотности. В этом случае вещество обозначают рядом с символом плотности. Например, $\rho_{25}(\text{В})$, $d_{20}(\text{В})$. Если плотность эталонного вещества измерена при температурах, отличных от приведенных выше, то символ относительной плотности снабжается двумя индексами. Например, $d_{25}^0(\text{N}_2\text{O}) = 1,5300$ означает, что относительная плотность оксида азота измерена при 25 °С относительно плотности воздуха, плотность которого определена при 5 °С.

4.7. СКОРОСТЬ

Скорость (символ v , единица — $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) — величина, равная первой производной от перемещения радиуса-вектора по времени:

$$v = dr/dt.$$

При равномерном движении значение скорости равно отношению пути Δl ко времени Δt , за которое этот путь пройден: $v = \Delta l/\Delta t$.

Размерность скорости: $\dim v = \text{L}\text{T}^{-1}$.

Фазовая скорость (символ v_ϕ , единица — $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) — величина, равная скорости, с которой перемещается в пространстве фаза монохроматической волны:

$$v_\phi = \lambda/T.$$

где λ — длина волны; T — период колебаний.

Угловая скорость (символ ω , единица — $\text{рад} \cdot \text{с}^{-1}$) — величина, равная первой производной от плоского угла поворота тела по времени:

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt}.$$

При равномерном вращательном движении тела угловая скорость равна

$$\omega = \Delta\varphi/\Delta t,$$

где φ — угол поворота, рад; t — время, с.

Так как плоский угол φ является не основной, а дополнительной величиной СИ, то в размерность производных величин он не входит.

Размерность угловой скорости: $\dim \omega = \text{T}^{-1}$.

Термин «число оборотов» в минуту или «число оборотов» в секунду применять не следует.

Скорость звука (символ v_z , единица — $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) — фазовая скорость звуковых волн в упругой среде.

Скорость химической реакции по веществу В для однофазных систем (символ v_B , единица — $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) — величина изменения концентрации вещества В в единицу времени. При возрастании концентрации вещества В (скорость образования вещества В):

$$v_B = \frac{dc_B}{dt},$$

при уменьшении исходной концентрации вещества В:

$$v_B = -\frac{dc_B}{dt}.$$

Размерность скорости химической реакции: $\dim v_B = \text{L}^{-3}\text{T}^{-1}\text{N}$.

Приведенное выше определение не является общим определением понятия «скорость химической реакции». В частности, оно не применимо для реакций, протекающих в гетерогенных системах.

Рекомендуется определять скорость химической реакции, как скорость возрастания степени завершенности реакции (см. раздел 7.12):

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt},$$

где ξ — степень завершенности реакции, n_B — количество вещества В; ν_B — стехиометрический коэффициент вещества В; t — время протекания реакции.

Это определение не зависит от выбора вещества В, условий проведения химической реакции, оно может описывать реакции, протекающие в гетерогенных системах или в проточных реакторах, а также реакции, сопровождающиеся изменением объема.

4.8. СИЛА

Сила электростатического взаимодействия (символ F , единица — Н) между двумя точечными электрическими зарядами, находящимися в вакууме, прямо пропорциональна произведению величин зарядов и обратно пропорциональна расстоянию между ними:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2},$$

где q_1 и q_2 — заряды, Кл; r — расстояние между зарядами, м; ϵ_0 — электрическая постоянная.

Если точечные заряды q_1 и q_2 находятся в однородном и безграничном газообразном или жидком диэлектрике, то

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2},$$

где ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость среды (безразмерная величина), показывающая, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме.

Для одноименных зарядов $F > 0$, что соответствует взаимному отталкиванию, для разноименных зарядов $F < 0$, что соответствует взаимному притяжению.

Сила механического взаимодействия (символ F , единица — Н) — векторная величина, являющаяся мерой механического воздействия на вещество других веществ или полей. Эта сила определяется уравнением

$$F = m_B a,$$

где m_B — масса вещества В, кг; a — ускорение, сообщаемое веществу В силой F , м/с². Один ньютон (1 Н) равен 1 кг·м/с².

Размерность силы: $\dim F = \text{LMT}^{-2}$.

Единицу силы — дину применять не рекомендуется: 1 дин = 10⁻⁵ Н = 10⁻⁵ кг·м/с².

Сила тяготения (сила взаимного притяжения) (символ F_{12} , единица — Н) — сила, действующая между любыми двумя ве-

ществами с массами m_1 и m_2 . Сила тяготения определяется соотношением

$$F_{12} = f \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

где F_{12} — сила тяготения, действующая на вещество с массой m_1 , находящейся на расстоянии r (радиус-вектор) от вещества с массой m_2 ; f — гравитационная постоянная, определяемая опытным путем и равная $6,67 \cdot 10^{-11}$ Н·м²/кг².

Упругие силы — внутренние силы (изменение значения сил межмолекулярного и электростатического взаимодействия, сил ковалентной химической связи), возникающие в деформированном кристаллическом веществе между его частицами и уравнивающие внешние силы, вызывающие деформацию кристаллического вещества (изменение его размеров и объема).

При деформации происходит смещение множества частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки вещества из первоначальных положений равновесия в новые.

Неупругие деформации кристаллов (пластические деформации) сопровождаются необратимой перестройкой кристаллической решетки, передвижением и размножением дислокаций.

Механическое нормальное напряжение (символ σ , единица — Па) — физическая величина, определяемая из соотношения

$$\sigma = F/S,$$

где F — упругая сила, действующая перпендикулярно на сечение кристалла площадью S .

Размерность механического нормального напряжения: $\dim \sigma = \text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$.

Относительное удлинение кристаллического вещества ϵ_B (символ — ϵ_B , безразмерная величина) — физическая величина, равная отношению абсолютного удлинения кристалла $\Delta l = l - l_0$ к первоначальной его длине l_0 :

$$\epsilon_B = \Delta l/l_0.$$

Относительное удлинение является мерой деформации кристалла вещества В.

Модуль упругости (модуль Юнга) (символ E , единица — Па) — определяют из соотношения (закон Гука)

$$\sigma = E\epsilon_B,$$

где ϵ_B — относительное продольное растяжение или сжатие кристалла.

Размерность модуля упругости: $\dim E = \text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$.

Показатель Пуассона (символ μ , безразмерная величина) — отношение относительного сжатия (ϵ_B) кристаллов вещества В к относительному их удлинению (ϵ_B):

$$\mu = \kappa_B/\epsilon_B.$$

где $\kappa_B = \Delta d/d_0$, Δd — абсолютное уменьшение диаметра образца, а d_0 — первоначальный его диаметр.

При продольном растяжении или сжатии кристалла вещества В происходит уменьшение или увеличение его поперечных размеров, которые характеризуются величиной κ_B .

4.9. ТВЕРДОСТЬ

Твердость (символ h , безразмерная величина) — сопротивление вещества разрушению или образованию остаточной деформации при воздействии на его поверхность механических сил. Объективной и однозначной характеристики твердости вещества не существует. В минералогии применяют шкалу твердости Мооса (символ h_M , безразмерная величина). В этой шкале числами в возрастающем порядке обозначают монокристаллические вещества (минералы), расположенные таким образом, чтобы каждый последующий был способен оставлять царапину на предыдущем. Крайними веществами в шкале Мооса являются тальк (наименее твердое вещество) и алмаз:

Минералы	Тальк	Гипс	Кальцит	Флюорит	Апатит	Полевой шпат	Кварц	Топаз	Корунд	Алмаз
Единицы твердости по Моосу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Твердость по Бринеллю (символ h_B , единица — Па·мм⁻²) — твердость, определяемая по уравнению

$$h_B = \frac{2p}{\pi d_w (d_w - \sqrt{d_w^2 - d^2})^2}$$

где p — давление, производимое на закаленный стальной шарик, Па; d_w — диаметр шарика, мм; d — диаметр образовавшейся лунки в веществе при вдавливании шарика в поверхность этого вещества, мм.

4.10. ВЯЗКОСТЬ

Вязкость — свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации.

Количественной характеристикой вязкости являются динамическая и кинематическая вязкости.

Динамическая вязкость (символ η , единица — Па·с = Н·с·м⁻²) — определяется из уравнения

$$dF = \eta \frac{dv}{dl} dS,$$

где dF — сила внутреннего трения, действующая на площадку dS

поверхностного слоя; $\frac{dv}{dt}$ — градиент скорости, c^{-1} . Более строгое название этой физической величины — коэффициент вязкости.

Внесистемная единица коэффициента вязкости — пуаз (П), $1 \text{ П} = 1 \text{ дин} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-2}$; $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$.

Коэффициент вязкости воды при 20°C довольно точно равен $0,01 \text{ П}$ или 1 сП (сантипуазу). Коэффициент вязкости газов составляет от 1 до $100 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$, низкомолекулярных жидкостей от 1 до $10 \text{ Па} \cdot \text{с}$, растворов и расплавов полимеров до $0,1 \text{ МПа} \cdot \text{с}$, каучуков, битумов и асфальтов до $100 \text{ МПа} \cdot \text{с}$. Переход вещества из жидкого в стеклообразное состояние происходит при достижении коэффициента вязкости порядка $100\text{--}1000 \text{ ГПа} \cdot \text{с}$.

Размерность коэффициента вязкости: $\dim \eta = L^{-1}MT^{-1}$.

Кинематическая вязкость (символ ν , единица — $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) — величина, равная отношению коэффициента вязкости среды к ее плотности:

$$\nu = \eta/\rho.$$

Единица кинематической вязкости, равная $1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, получила название стокс (Ст).

Размерность кинематической вязкости: $\dim \nu = L^2T^{-1}$.

Текучесть (символ φ , единица — $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) — величина, обратная коэффициенту вязкости:

$$\varphi = \eta^{-1}.$$

Относительная вязкость (символ $\eta_{от}$, безразмерная величина) равна отношению коэффициента вязкости раствора или исследуемой жидкости к значению $\eta_{в}$ чистого растворителя или жидкости с известным значением $\eta_{в}$:

$$\eta_{от} = \frac{\eta}{\eta_{в}}.$$

Обычно в качестве жидкости с известным значением $\eta_{в}$ применяют воду: $\eta_{в,0} = 1,009 \text{ сП} = 1,009 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

4.11. ДИФФУЗИЯ. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

Диффузия — перенос вещества, обусловленный самопроизвольным выравниванием его концентрации в первоначально неоднородной системе.

Явление диффузии в одномерном случае в двухкомпонентной системе описывается первым законом Фика ($p, T = \text{const}$)

$$dm_{в} = -D_{в} \frac{dp}{dl} dS dt,$$

где $dm_{в}$ — масса вещества В, переносимая за время dt через элементарную площадку dS в направлении нормали l к рассматриваемой площадке в сторону убывания плотности вещества В; $\frac{dp}{dl}$ — градиент плотности, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-4}$; $D_{в}$ — коэффициент диффузии вещества В.

Коэффициент диффузии (символ D_B , единица — $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Размерность коэффициента диффузии: $\dim D_B = \text{L}^2 \text{T}^{-1}$.

Существует другая идентичная формула, включающая также коэффициент диффузии:

$$dN = -D_B \frac{dc_B}{dt} dS dt,$$

где N — число продиффундированных молекул; $\frac{dc_B}{dt}$ — градиент молярной концентрации.

Для однокомпонентной системы величину D_B называют коэффициентом самодиффузии. Самодиффузия — выравнивание концентрации мысленно выделенной группы молекул по объему системы.

Диффузия, появляющаяся при градиенте температуры в объеме вещества, называется термодиффузией; диффузия, появляющаяся при градиенте давления, — бародиффузией; диффузия, появляющаяся при градиенте напряжения внешнего электрического поля, — электродиффузией (перемещение заряженных частиц).

Наиболее интенсивна диффузия в газах, где коэффициент диффузии имеет значение порядка $10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (20°C , 1 атм). Размер D_B в жидкостях и твердых веществах соответственно равен 10^{-9} и $10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

4.12. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение — термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз.

Коэффициент поверхностного натяжения (символ σ , единица — $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$) определяется соотношением

$$\sigma = W/S,$$

где W — работа, Дж; S — поверхность раздела фаз, м^2 .

Размерность коэффициента поверхностного натяжения: $\dim \sigma = \text{MT}^{-2}$.

Коэффициент поверхностного натяжения ртути $\sigma_{\text{Hg}} = 0,484 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ (20°C), а воды $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0728 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ (20°C). Значение σ линейно убывает с ростом температуры и вблизи критической температуры $\sigma \rightarrow 0$.

Внесистемные единицы коэффициента поверхностного натяжения:

$$1 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} = 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1} = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Применять для величины σ наименование «удельная поверхностная энергия» и символы α , γ не рекомендуется.

Парахор (символ P , единица — $\text{Дж}^{1/2} \cdot \text{м}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-1}$) — эмпирическая константа органического вещества, определяемая его строением и не зависящая от температуры. Определяют парахор из соотношения

$$P = M_B \frac{\sigma^{1/4}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}},$$

где M_B — молярная масса вещества, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, находящейся в равновесии с паром, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — соответственно плотности жидкости и ее насыщенного пара, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Например, значения P для SiCl_2O_2 , SiCl_2O и CCl_2O равны соответственно 195,3; 174,5 и 161,6 $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Глава 5

КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

5.1. ФАЗА, КОМПОНЕНТ, ВАРИАНТНОСТЬ СИСТЕМЫ

Фаза системы (символ φ) — часть объема равновесной системы, однородная во всех своих точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей того же объема поверхностью раздела.

Фаза — понятие, а не физическая величина. Понятие фазы не относится к очень малым объемам и к системам с очень развитой поверхностью.

Компонент системы (символ k) — независимая составная часть системы, способная к существованию в изолированном состоянии в виде индивидуального химического вещества. Компонент — понятие, а не физическая величина.

Вариантность равновесной системы (символ ν) — число независимых параметров системы, которые можно изменять произвольно, не изменяя числа фаз системы.

Вариантность определяют из правила фаз Гиббса: $\nu = k - \varphi + 2$. Вариантность — целое число, равное или большее нуля: $\nu \geq 0$. Другое название этого понятия — «степень свободы» равновесной системы.

5.2. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Константа химического равновесия (символ K , единица — $\text{л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$) — физическая величина, выражающая для данной обратимой химической реакции соотношение между активностями исходных веществ и активностями продуктов реакции в состоянии химического равновесия. Например, для реакции:



$$K_a = \frac{a_E^e a_U^u}{a_B^b a_D^d} = \text{const}, \quad K_a = f(T).$$

В зависимости от единиц концентрации и рода химического равновесия символ K имеет различные подстрочные индексы: K_a —

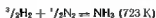
константа, выраженная через активности; K_ϕ — константа, выраженная через фугитивность; K_c — константа, выраженная через молярные концентрации; K_p — константа, выраженная через парциальные давления; $K_x(\text{B})$ — константа кислотности вещества В; $K_o(\text{B})$ — константа основности вещества В; K_n — ионное произведение воды и т. п. В частности,

$$K_c = \frac{[E]^n [U]^m}{[B]^l [D]^k}; \quad K_p = \frac{(\bar{p}_E)^n (\bar{p}_U)^m}{(\bar{p}_B)^l (\bar{p}_D)^k},$$

где $[X]$ — равновесная молярная концентрация вещества X; (\bar{p}_X) — равновесное парциальное давление вещества X.

Размерность константы химического равновесия: $\dim K = L^n N^{-n}$.

Значения K зависят от формы записи уравнения обратимой химической реакции. Например, для реакции:



значение константы химического равновесия равно

$$K_c' = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{1.5} [\text{N}_2]^{0.5}}; \quad K_c' = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1},$$

а для той же реакции, но записанной с целочисленными значениями стехиометрических коэффициентов:



при той же температуре значение константы равновесия будет уже иным:

$$K_c'' = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = (K_c')^2, \quad K_c'' = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}.$$

Поэтому рекомендуется, если нет уравнения обратимой химической реакции, то после значения константы указывать стехиометрию реакции и температуру.

Например: $K_c = 4,2 \cdot 10^{-5}$ ($3 \text{H}_2, \text{N}_2, 2 \text{NH}_3, 723 \text{ K}$) $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$.

Константа кислотности (символ K_x , единица — $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) — количественная характеристика протолитического равновесия:



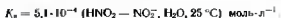
определяющая полноту протекания протолитического равновесия слабой кислоты при данной температуре:

$$K_x = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = f(T).$$

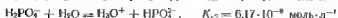
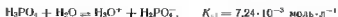
где A^- — анионное основание; HA — слабая кислота.

Размерность константы кислотности: $\dim K_x = L^{-1} N$.

Существует два способа записи значения константы кислотности:



Константа кислотности полипротонных слабых кислот имеет рядом с подстрочным индексом число, указывающее порядковый номер ступени протолитического равновесия. Например:



Символ константы кислотности K_a применять не рекомендуется.

Константа основности (символ K_b , единица — $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) — количественная характеристика протолитического равновесия:



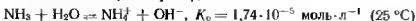
определяющая полноту протекания протолитического слабого основания при данной температуре:

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = f(T),$$

где HA — слабая кислота; A^- — анионное основание.

Размерность константы основности: $\dim K_b = \text{L}^{-1}\text{N}$.

Константа основности может быть записана двумя способами, как и константа кислотности (при отсутствии в книге таблицы константы кислотности). Например,



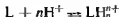
$$K_b = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Для каждой сопряженной кислотно-основной пары ($\text{HA} - \text{A}^-$) значения K_a и K_b — связаны соотношением $K_a K_b = K_w$, где $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ (25°C) — ионное произведение воды. Поэтому в справочных таблицах приводят только значения констант кислотности.

Константа протонирования (символ K_p , единица — $\text{л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$) — константа равновесия типа



или в общем случае



где L — молекула или ион.

Размерность константы протонирования: $\dim K_p = \text{L}^n \text{N}^{-n}$.

Константа протонирования является, по существу, константой основности и поэтому употребление ее ограничено.

Константа автопротолиза (символ K_s , единица — $\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$) — количественная характеристика протолитического равновесия самого растворителя:



$$K_s = [\text{H}_2\text{L}^+][\text{L}^-] = f(T).$$

Размерность автопротолиза: $\dim K_s = \text{L}^{-2}\text{N}^2$.

Подстрочный индекс s — первая буква от англ. solvent — растворитель. Например, значения K_s для жидких фтороводорода и аммиака будут равны:



Частный случай автопротолиза — электролитическая диссоциация воды:



Константу автопротолиза воды K_w называют ионным произведением воды и обозначают $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = f(T)$.

Применение для ионного произведения воды символа K_w не рекомендуется. Наряду с численными значениями констант равновесия применяют их десятичные логарифмы, взятые с обратным знаком и имеющие обозначение pK . Наименование pK — показатель константы химического равновесия: $pK = -\lg K$. Показатели константы кислотности, константы основности, константы автопротолиза, ионного произведения воды имеют обозначение соответственно: pK_a , pK_b , pK_s , pK_w .

5.3. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ

Водородный показатель (символ pH , безразмерная величина) — логарифмическая функция термодинамической активности (a_H) ионов H_3O^+ в водном растворе: $pH = -\lg a_H$.

Так как активность ионов оксония может быть измерена по двум шкалам концентраций: моляльной ($a_H = c_m \gamma$) и молярной ($a_H = c_B \psi$), то символ водородного показателя снабжается соответствующими подстрочными индексами:

$$(pH)_m = -\lg a_m(\text{H}) = -\lg(c_m \gamma); \quad (pH)_c = -\lg a_c(\text{H}) = -\lg(c_B \psi).$$

Под знаком \lg везде находятся активность и концентрация, численно равные моляльной или молярной концентрациям.

Оператор «р» всегда принимается как минус десятичный логарифм ($-\lg_{10}$), а символ pH записывается в строчку латинскими буквами.

Для разбавленных водных растворов в пределах $pH = 1 - 14$ допускается, что $pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$, где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ — число, равное равновесной молярной концентрации ионов H_3O^+ в водном растворе.

Гидроксидный показатель (символ pOH , безразмерная величина):

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{или} \quad pOH = 14,0 - pH.$$

Из ионного произведения воды для 25°C , равного $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14}$ моль²·л⁻², следует что $\lg K_w = \lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{OH}^-]$, или $pK_w = pH + pOH = 14,0$.

В особо чистой воде $pH = pOH = 7,00$.

Значения pH исследуемого раствора определяются экспериментально во всех действующих национальных стандартах и соотно-

саятся к значению рН стандартного раствора. В общем случае значения рН, найденные экспериментально и вычисленные из соотношения $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$, не являются равными.

5.4. КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА

Общая константа образования комплекса (символ β_n , единица — $\text{л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$) равна отношению

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n},$$

где $[\text{ML}_n]$ — комплексная частица; M — комплексообразователь, L — лиганды; n — координационное число.

Размерность общей константы образования комплекса: $\dim \beta_n = \text{л}^n \text{N}^{-n}$.

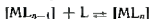
Общая константа образования комплекса — это константа равновесия реакции комплексообразования (реакция приведена без указания зарядов частиц):



Подстрочный индекс « n » означает координационное число.

Такие названия величины β_n , как «полная константа образования», «стехиометрическая константа образования комплекса», «константа устойчивости комплекса», «суммарная константа образования комплекса», применять не рекомендуется.

Ступенчатая константа образования комплекса (символ K_n , единица — $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$) — это константа равновесия какой-либо ступени реакции комплексообразования.



равная

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}.$$

Размерность ступенчатой константы образования комплекса: $\dim K_n = \text{л}^3 \text{N}^{-1}$.

При обозначении в тексте общих и ступенчатых концентрационных констант образования комплексов следует рядом с символом константы в круглых скобках указывать формулу комплекса, температуру и ионную силу раствора. Например, $\beta_4([\text{HgI}_4]^{2-}, 25^\circ\text{C}, 0,5) = 6,76 \cdot 10^{29} \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4}$, $K_4 = 1,35 \cdot 10^2 ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 30^\circ\text{C}, 0,5-5,0) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оба варианта записи равнозначны.

Для замены степенной функции рекомендуют применять десятичные логарифмы констант

$$\lg \beta_4 = 29,83([\text{HgI}_4]^{2-}, 25^\circ\text{C}; 0,5)$$

или

$$\lg K_4 = 2,13([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 30^\circ\text{C}, 0,5-5,0)$$

Константы образования являются количественной мерой химической прочности комплекса, мерой склонности комплексообразователя и лигандов образовывать комплексы

Использование терминов «ступенчатая константа устойчивости», «ступенчатая константа диссоциации комплекса», «ступенчатая константа неустойчивости комплекса» не рекомендуется.

Степень образования комплекса (символ α_n , безразмерная величина) — отношение равновесной молярной концентрации комплекса $[ML_n]$ к общей молярной концентрации комплексообразователя c_M :

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{c_M}.$$

Значение α_n может изменяться от 0 (отсутствие данного комплекса в растворе) до 1 (при отсутствии других комплексных частиц).

Функция образования комплекса (символ \bar{n} , безразмерная величина) — это среднее число лигандов, связанных с одним комплексообразователем:

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M},$$

где c_L и c_M — общие молярные концентрации лиганда и комплексообразователя в растворе; $[L]$ — равновесная молярная концентрация лиганда:

$$c_L = [L] + \sum_{n=1}^n n[ML_n].$$

По физическому смыслу функция образования — среднее координационное число, изменяющееся от нуля, когда в растворе нет комплексообразования ($c_L = [L]$), до предельного максимального значения координационного числа n .

5.5. КОНСТАНТЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

К константам фазовых равновесий относят константы равновесного распределения вещества в соответствии с законом действующих масс между различными фазами в равновесных системах: «жидкость — жидкость», «жидкий раствор — твердый раствор», «расплав — твердый раствор», «жидкость — пар». В эту группу констант включают и произведение растворимости.

Константа распределения вещества B между двумя несмешивающимися жидкими фазами (символ $K_D(B)$, безразмерная величина) — это отношение активностей вещества B в двух несмешивающихся жидких фазах, находящихся в равновесии:

$$K_D(B) = \frac{a_B(\text{орг})}{a_B(\text{H}_2\text{O})}; \quad K_D(B) = \frac{a_B(\text{орг 1})}{a_B(\text{орг 2})},$$

где $a_B(\text{орг})$, $a_B(\text{H}_2\text{O})$, $a_B(\text{орг 1})$, $a_B(\text{орг 2})$ — активности вещества B соответственно в органической, водной фазах, органической 1-й и 2-й фазах.

Не рекомендуется применять названия «коэффициент распределения», «коэффициент разделения», а также символы α , P , D , H и др. По физическому смыслу K_D не коэффициент (см. раздел 1.2), а константа.

Концентрационные константы распределения отражают соотношения.

$$K_D(B) = \frac{c_B(\text{орг})}{c_B(\text{H}_2\text{O})} \text{ и } K_D(B) = \frac{c_B(\text{орг 1})}{c_B(\text{орг 2})}.$$

Значение константы распределения должно сопровождаться указанием не только вещества B , но и составов жидких фаз и температуры, например $K_D(B, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}, T) = 12,0$.

Концентрационные константы распределения могут быть выражены через любые единицы концентрации, но в этом случае в символ константы включают еще и символ использованной единицы концентрации.

Например, $K_D = 86,2 (I_2, \text{CCl}_4, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}, w_1)$. Первым следует указывать тот растворитель, в котором концентрация вещества B больше. Если значение K_D изменяется при одной и той же температуре с изменением концентрации вещества в двух равновесных фазах, то символ константы равновесия K_D употреблять нельзя.

Термодинамическая константа распределения вещества B между жидким раствором и твердым раствором (символ D_B^0 , безразмерная величина) равна соотношению

$$D_B^0 = \frac{a_j(B) \cdot a_k(A)}{a_i(A) \cdot a_n(B)} = f(T),$$

где подстрочные индексы «ж» и «т» означают соответственно жидкий и твердый растворы.

Значение D_B^0 определяет эффективность разделения солевых компонентов из того или иного растворителя и отвечает фазовому равновесию:



Концентрационная константа распределения вещества B между жидким раствором и твердым раствором (символ D_B , безразмерная величина) равна соотношению

$$D_B = \frac{x_T(B) \cdot c_m(A)}{x_T(A) \cdot c_m(B)} = f(T),$$

где $x_T(B)$ и $x_T(A)$ — молярные доли солевых компонентов в твердом растворе; $c_m(A)$ и $c_m(B)$ — молярности солевых компонентов A и B в жидком растворе.

Применение термина «коэффициент сокристаллизации» не рекомендуется (см. раздел 1.2).

Константа распределения вещества B между жидким и твердым раствором (символ $K_D(B)$, безразмерная величина) равна соотношению

$$K_D(B) = \frac{a_T(B)}{a_ж(B)} \text{ или } K_D(B) = \frac{x_T(B)}{x_ж(B)},$$

где $x_1(B)$ и $x_n(B)$ — молярные доли вещества В в твердом растворе и расплаве соответственно; $a_1(B)$ и $a_n(B)$ — активности вещества В.

Допускается выражение константы распределения и через другие единицы концентрации с указанием их использования, например, для системы $\text{NaNO}_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ значение $K_D(\text{Sr}) = 0,033(w\text{Sr})$.

Коэффициент распределения вещества В в системе «расплав — твердый раствор» (символ α_B , безразмерная величина) определяется уравнением

$$K_D(B) = \alpha_B [K_D(B) + [1 - K_D(B)] \exp[-v_{кр} \delta_{ж} D_{ж}^{-1}]],$$

где $v_{кр}$ — скорость кристаллизации (скорость движения фронта кристаллизации), $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; $\delta_{ж}$ — толщина диффузионного слоя в расплаве на границе расплав — твердый раствор, см ; $D_{ж}$ — коэффициент диффузии вещества В в расплаве, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Применение термина «коэффициент распределения» вместо термина «константа распределения» не допускается. Не рекомендуется применение также таких терминов, как «коэффициент разделения», «коэффициент сегрегации», «константа очистки».

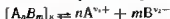
Константа распределения вещества В между жидкостью и паром (символ $K_D(B)$, безразмерная величина) — для бинарной системы «жидкость — пар» константа фазового равновесия, равная:

$$K_D(B) = \frac{[1 - x_n(B)]x_n(B)}{[1 - x_n(B)]x_n(B)},$$

где $x_n(B)$ и $x_1(B)$ — молярные доли вещества В в жидкой и паровой фазах. Уравнение записывают таким образом, чтобы значение $K_D(B)$ было больше единицы.

Наименования «коэффициент разделения», «относительная летучесть» и символ α применять не рекомендуется по причинам, указанным выше.

Произведение растворимости (символ ПР, единица — $\text{моль}^{(n+m)} \cdot \text{л}^{-(n+m)}$) — константа фазового равновесия:



мало растворимого электролита в его насыщенном растворе. Обозначение произведения растворимости:

$$\text{ПР}(A_n B_m) = [A^{v_1+}]^n [B^{v_2-}]^m,$$

Размерность произведения растворимости: $\dim \text{ПР} = \text{л}^{-(n+m)} \text{моль}^{(n+m)}$.

Например, выражение для произведения растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ будет следующим: $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$.

Когда указывается числовое значение ПР, то рядом с этим символом записывается состав соединения. Например, $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-26} \text{ моль}^5 \cdot \text{л}^{-8}$ (25 °С); $\text{ПР}(\text{AgI}) = 2,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$.

Показатель произведения растворимости имеет обозначение $\text{pПР} = -\lg(\text{ПР})$. Например, $\text{pПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 25,0$ (25 °С) или $\text{pПР}(\text{AgI}) = 15,64$ (25 °С).

Такие символы произведения растворимости, как $K_{\text{ср}}$ или $K_{\text{пр}}$, применять не рекомендуется.

5.6. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Константа скорости гомогенной химической реакции (символ k , единица определяется порядком химической реакции) — коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении:

$$v = \frac{dc_B}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots,$$

где c_A и c_B — молярные концентрации веществ А и В; n_A и n_B — порядки реакции по соответствующим реагентам.

Например, для реакции нулевого порядка $-\frac{dc_B}{dt} = k$ (единица моль·л⁻¹·с⁻¹); для реакции первого порядка $-\frac{dc_B}{dt} = k c_B$ (единица с⁻¹, мин⁻¹); для реакции второго порядка $-\frac{dc_B}{dt} = k c_B^2$ или $-\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B$ (единица л·моль⁻¹·с⁻¹).

Глава 6

ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

В настоящей главе приведены основные физические величины, применяемые при изучении ионных систем и явлений с участием заряженных частиц.

6.1. СИЛА ТОКА

Сила тока (символ I , единица — А). Ампер равен силе постоянного тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади сечения, расположенным в вакууме на расстоянии l м один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н (рис. 2). При таком определении силы тока точно фиксировано числовое значение магнитной постоянной $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$, а электрическая постоянная ϵ_0 определяется равенством $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$, где c — скорость света в вакууме. Единицы: $\mu_0 = \text{Н} \cdot \text{А}^{-2} = \text{В} \cdot \text{с} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Г} \cdot \text{м}^{-1}$, а $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}$. ($1 \text{ Ф} \cdot \text{м} = 1 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

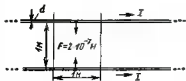


Рис. 2. Схема определения ампера как единицы силы тока ($d < 0,01 \text{ м}$)

Словное взаимодействие токов выбрали потому, что оно позволяет определить единицу силы тока с наибольшей точностью.

Плотность электрического тока (символ j , единица — $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$) — векторная величина, численно равная отношению силы тока к площади поперечного сечения проводника:

$$j = I/S.$$

Размерность плотности электрического тока: $\dim j = \text{L}^{-2}\text{I}$.

6.2. КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Количество электричества (символ Q , единица — Кл) — электрический заряд, переносимый через поперечное сечение проводника в 1 с при силе постоянного тока в 1 А: $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$.

Размерность количества электричества: $\dim Q = \text{TI}$.

Количество электричества называют еще электрическим зарядом.

Поверхностная плотность электрического заряда (символ σ , единица — $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$) — физическая величина, равная отношению заряда, находящегося на поверхности, к площади этой поверхности:

$$\sigma = Q/S.$$

Размерность поверхностной плотности электрического заряда: $\dim \sigma = \text{L}^{-2}\text{TI}$.

Пространственная (объемная) плотность электрического заряда (символ ρ , единица — $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-3}$) — физическая величина, равная отношению заряда, находящегося в элементе пространства (объема), к объему этой части пространства:

$$\rho = \frac{dQ}{dV}.$$

Размерность пространственной плотности электрического заряда: $\dim \rho = \text{L}^{-3}\text{TI}$.

6.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ НАПРЯЖЕНИЕ

Электрическое напряжение (символ U , единица — В). Электрическим напряжением U_{21} называют физическую величину, численно равную работе, совершаемой полем кулоновских сил при перемещении одиночного положительного заряда на участке электрической цепи 1—2, на концах которой и измеряется электрическое напряжение:

$$U_{21} = \int_1^2 \mathbf{E} d\mathbf{l},$$

где \mathbf{E} — напряженность электрического поля; $d\mathbf{l}$ — вектор, численно равный элементу $d\mathbf{l}$ длины проводника 1—2 и направленный по касательной к проводнику в ту сторону, что и вектор плотности тока \mathbf{j} . Значение U_{21} равно 1 Дж·Кл = 1 В.

Размерность электрического напряжения: $\dim U = L^2MT^{-3}I^{-1}$.

Напряжение гальванического элемента (символ \mathcal{E} , единица — В) — физическая величина, равная отношению электрической работы W , совершаемой при перемещении положительного заряда вдоль всей электрической цепи, включая и гальванический элемент, к заряду:

$$\mathcal{E} = W/Q$$

Термин «ЭДС гальванического элемента» применять не рекомендуется.

Напряжение гальванического элемента — это предельное значение разности электродных потенциалов (напряжений) элемента ($\mathcal{E} = \varphi_n - \varphi_k$) при токе через элемент, стремящемся к нулю.

Значение \mathcal{E} считают положительным, если электрический ток во внешней цепи течет от левого электрода (φ_k) к правому электроду (φ_n). При таком условии левый электрод является отрицательным полюсом элемента и около него протекает реакция окисления (потеря электронов), а правый электрод — положительным полюсом гальванического элемента и около него протекает реакция восстановления (приобретение электронов).

Размерность напряжения гальванического элемента: $\dim \mathcal{E} = L^2MT^{-3}I^{-1}$.

6.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Электрический потенциал (символ V или φ , единица — В) — скалярная величина, численно равная потенциальной энергии E_n единичного положительного заряда, помещенного в данную точку электрического поля:

$$V = E_n/Q$$

Размерность электрического потенциала: $\dim V = L^2MT^{-3}I^{-1}$.

Электрический потенциал называют еще потенциалом данной точки электрического поля. Электрический потенциал можно определить как физическую величину, численно равную работе, совершаемой электрическими силами при удалении единичного положительного заряда из данной точки поля в бесконечность.

Электрический потенциал поля является его энергетической характеристикой: $1 \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-1} = 1 \text{ В}$.

Эквипотенциальная поверхность — геометрическое место точек в электрическом поле, имеющих одинаковое значение электрического потенциала.

6.5. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Электродный потенциал, или электродное напряжение (символ φ , единица — В), — разность электростатических потенциалов (или напряжений) между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Появление электродного потенциала вызвано образованием у поверхности электрода двойного электрического слоя. Абсолютное значение электродного потенциала определить экспериментально невозможно, поэтому измеряют всегда напряже-

ние гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного электродов, причем потенциал последнего считают равным нулю. Обычно за нуль при любой температуре принимают электродный потенциал (напряжение) стандартного водородного электрода φ_{H} , в котором давление водорода равно 1 атм, а активность ионов H_3O^+ равна единице. В этом случае электродный потенциал (напряжение) измеряемого электрода определяют как напряжение гальванического элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, а справа — рассматриваемый. Например, для гальванического элемента ($p = 1$ атм, $a_i = 1$):



значение $\mathcal{E}^\circ = \varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^\circ - \varphi_{\text{H}} = \varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^\circ = +0,337$ В. Отсюда стандартный электродный потенциал (напряжение) на медном электроде $\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^\circ = +0,337$ В. Так как значение \mathcal{E}° положительно, то суммарная реакция будет самопроизвольной: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + 2\text{H}_3\text{O}^+$.

Реакцию, отвечающую электродному напряжению правого электрода, записывают как полуреакцию восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^\circ$.

Схему правого электрода изображают в виде $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, а его стандартный электродный потенциал (напряжение) как $\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^\circ$. Подстрочный индекс в этом выражении содержит отношение восстановленной формы вещества к окисленной форме в соответствии с реакцией восстановления.

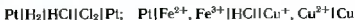
Стандартный электродный потенциал (напряжение) (символ φ° , единица — В) — напряжение гальванического элемента, содержащего в качестве левого электрода стандартный водородный электрод, а в качестве правого электрода — измеряемый электрод, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 1 атм (101 325 Па).

Значение φ° считают положительным, если измеряемый электрод заряжен более положительно, чем стандартный водородный электрод.

Размерность стандартного электродного потенциала:
 $\dim \varphi^\circ = \text{L}^2\text{MT}^{-3}\text{I}^{-1}$.

Стандартный электродный потенциал (напряжение) всегда относят к электродным полуреакциям восстановления. Например, значение $\varphi_{\text{Na}|\text{Na}^+}^\circ = -2,714$ В относят к электродной полуреакции $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$. Измеренный электрод был заряжен отрицательно по сравнению со стандартным водородным электродом. Значение $\varphi_{\text{Mn}^{2+}|\text{MnO}_2}^\circ = +1,51$ В относят к электродной полуреакции $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. В этом случае измеренный электрод был заряжен более положительно, чем стандартный водородный электрод.

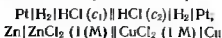
Система обозначений, принятых для гальванических элементов. Элементы без жидкостных соединений обозначаются следующим образом:



Символом «Pt» обозначают индифферентный электрод, вертикаль-

ная черта означает контакт двух фаз, запятой отделяют различные ионы или молекулы, сосуществующие в одной и той же фазе.

Элементы с жидкостными соединениями (солевой мостик, контакт двух отличающихся по составу или концентрации растворов) изображают введением двойной вертикальной черты:



Частицы, не участвующие в электродном процессе, не перечисляют.

Перенапряжение электродное (символ η , единица — В) — отклонение электродного потенциала от равновесного, при котором данная электродная реакция протекает с определенной скоростью.

Торможение процесса переноса заряда через поверхность раздела «металл — электрод — электролит» называется электродным перенапряжением. Перенапряжение — один из видов электродной поляризации.

Размерность электродного перенапряжения: $\dim \eta = \text{L}^2 \text{MT}^{-3} \text{I}^{-1}$.

Напряжение разложения вещества при электролизе (символ $U_{\text{вр}}$, единица — В) — напряжение, при котором на электродах электролизера начинаются электрохимические реакции окисления и восстановления. Напряжение разложения вещества представляет собой сумму всех видов поляризации обоих электродов в условиях начала электролиза (рис. 3).

Напряжение разложения водных растворов кислородных кислот и оснований равно примерно 1,7 В. Это значение характеризует минимальную энергию, необходимую для осуществления электролиза, когда на одном электроде Pt-катоде выделяется водород, а на другом электроде Pt-аноде выделяется кислород.

6.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ ВЕЩЕСТВА

Молярная масса электрохимических эквивалентов вещества В (символ $M_{\text{эв}}(\text{В})$, единица — $\text{г} \cdot \text{Кл}^{-1}$) — масса вещества ($m_{\text{в}}$), выделяющаяся на электроде при прохождении одного кулона электричества (Q):

$$M_{\text{эв}}(\text{В}) = m_{\text{в}} / Q.$$

Например, $M_{\text{эв}}(\text{Cu}) = 3,294 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{Кл}^{-1}$.

Размерность молярной массы электрохимических эквивалентов: $\dim M_{\text{эв}}(\text{В}) = \text{MT}^{-1} \text{I}^{-1}$.

Молярная масса эквивалентов вещества $M_{\text{эв}}(\text{В})$ пропорциональна его молярной массе электрохимических эквивалентов $M_{\text{эв}}(\text{В}) = F M_{\text{эв}}(\text{В})$. В частности, если



Рис. 3 Зависимость силы тока при электролизе от напряжения: D — значение напряжения разложения вещества, OA — остаточный ток

через электролит, содержащий аквакатионы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, прошло Q кулонов электричества, то на электроде выделится $96485(3,294 \cdot 10^{-4}) = 31,782$ г/моль молярной массы электрохимических эквивалентов меди.

Постоянная Фарадея (символ F , единица — Кл/моль) — количество электричества, необходимое для выделения при электролизе одного моля количества вещества эквивалентов V : $1 F = 96484,56 \pm 0,27$ Кл/моль. Один фарадей — это заряд одного моля электронов: $1 F = N_{\text{Ав}}$.

6.7. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Электрическое сопротивление (символ R , единица — Ом) — физическая величина, численно равная отношению электрического напряжения на концах участка электрической цепи к силе тока в цепи:

$$R = U/I;$$

поэтому $1 \text{ В} \cdot \text{А}^{-1} = 1 \text{ Ом}$.

Размерность электрического сопротивления: $\dim R = \text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-3} \text{I}^{-2}$.

Электрическая проводимость (символ g , единица — См) — физическая величина, обратная сопротивлению данного участка электрической цепи:

$$g = R^{-1}.$$

Размерность электрической проводимости: $\dim g = \text{L}^{-2} \text{M}^{-1} \text{T}^3 \text{I}^2$.

Температурный коэффициент сопротивления (символ α , единица $^{\circ}\text{C}^{-1}$, K^{-1}) — физическая величина, определяемая из уравнения:

$$R = R_0(1 + \alpha t),$$

где R_0 — сопротивление участка электрической цепи при 0°C ; R — сопротивление того же участка электрической цепи при температуре $t^{\circ}\text{C}$.

Размерность температурного коэффициента сопротивления: $\dim \alpha = \theta^{-1}$.

Удельное электрическое сопротивление (символ ρ , единица — Ом·м или Ом·см) определяют из уравнения

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где l — длина, м, см; S — поперечное сечение любого проводника, в том числе и электролита, м^2 , см^2 .

Значение удельного электрического сопротивления металлов колеблется от $1,49 \cdot 10^{-6}$ Ом·см (Ag, 0°C) до $1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см (Bi, 0°C).

Размерность удельного электрического сопротивления: $\dim \rho = \text{L}^3 \text{M} \text{T}^{-3} \text{I}^{-2}$.

Удельная электрическая проводимость (символ σ , единица — $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, или символ κ , единица $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) — физическая величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$\sigma = \rho^{-1}.$$

Рекомендуется в качестве единицы применять $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а не $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, так как из-за схожести обозначений сименса и сантиметра возрастает возможность ошибок. Рядом с символом σ в скобках следует указывать температуру, а для растворов электролитов — концентрацию и растворитель. Например, $\sigma_{\text{В}}(T)$, $\sigma_{\text{Ag}}(273 \text{ K}) = 1,043 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ или $\sigma_{\text{KCl}}(0,1 \text{ M}, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 11,93 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Размерность удельной электрической проводимости: $\dim \sigma = \text{L}^{-3}\text{M}^{-1}\text{T}^3\text{I}^2$.

Молярная электрическая проводимость (символ Λ , единица — $\text{см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, или $\text{м}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, или $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) раствора, содержащего вещество В, равна отношению удельной электрической проводимости к молярной концентрации вещества:

$$\Lambda(\text{В}) = \sigma_{\text{В}}/c_{\text{В}}.$$

Запись молярной электрической проводимости рекомендуется производить следующим образом: $\Lambda(\infty \text{ MgCl}_2, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 258 \text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. В скобках помимо формульной единицы вещества В и его молярной концентрации указывают растворитель и температуру, например $\Lambda(0,1 \text{ AgNO}_3, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 109,1 \text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Размерность молярной электрической проводимости: $\dim \Lambda = \text{M}^{-1}\text{T}^3\text{I}^2\text{N}^{-1}$.

Такую физическую величину, как эквивалентная электрическая проводимость, применять не рекомендуется. Не используется для обозначения молярной электрической проводимости символ μ .

6.8. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Электрическая подвижность (символ u , единица — $\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ или $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) — это скорость носителей тока (ионов и электронов), деленная на напряженность электрического поля:

$$u = v/E.$$

Подстрочным индексом принято указывать вид частицы, к которой относится электрическая подвижность: u_+ , u_- , u_e . Рядом с символом подвижности указывают также концентрацию частиц, растворитель и температуру. Например,

$$u(\infty \text{ H}^+, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 36,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$$

или

$$u(0,1 \text{ K}^+, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 6,56 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Первое значение электрической подвижности отвечает бесконечно разбавленному водному раствору катионов H_3O^+ , а второе — 0,1 М водному раствору катионов калия K^+ .

Символ « b » для обозначения электрической подвижности применять не рекомендуется. Во избежание путаницы исключается применение символа « u » для обозначения скорости движения ионов.

Размерность электрической подвижности: $\dim u = \text{M}^{-1}\text{T}^2\text{I}$.

Число переноса (символ t , безразмерная величина) — доля количества электричества, переносимого ионами данного вида. Значение определяют из отношения

$$t = Q_i/Q,$$

где Q — количество электричества, переносимого всеми ионами, а Q_i — количество электричества, переносимого i -ионами.

Числа переноса катионов и анионов обозначают соответственно

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}.$$

Применение для числа переноса названий «транспортное число» или «миграционное число» использовать не рекомендуется.

6.9. НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Напряженность электрического поля (символ E , единица — $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Н} \cdot \text{Кл}^{-1}$) — физическая величина, равная в выбранной точке отношению силы, с которой поле действует на неподвижный точечный положительный заряд, помещенный в данную точку, к значению этого заряда:

$$E = F/Q.$$

Напряженность электрического поля E — векторная величина, силовая характеристика стационарного электрического поля, создаваемого неподвижным зарядом.

Размерность напряженности электрического поля: $\dim E = \text{LMT}^{-3}\text{I}^{-1}$.

6.10. ЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ

Емкость электрическая (символ C , единица — Ф) — физическая величина, равная отношению заряда, полученного изолированным проводником, к изменению его потенциала:

$$C = Q/\Delta\phi,$$

где $\Delta\phi$ — изменение потенциала, В.

Один кулон на вольт равен одному фараду: $1 \text{ Кл} \cdot \text{В} = 1 \text{ Ф}$.

Внесистемная единица емкости электрической $1 \text{ см} = 1,11265 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}$.

Размерность электрической емкости: $\dim C = \text{L}^{-2}\text{M}^{-1}\text{T}^4\text{I}^2$.

Электрическая емкость проводника зависит от его формы и линейных размеров, но не зависит от вещества проводника и его агрегатного состояния.

Глава 7

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Глава посвящена применению физических величин, их символов и единиц в учебной и научной химической литературе при описании атомов, молекул и их взаимодействия.

7.1. МАССА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Масса атома (символ m_a , единица — а.е.м.) — масса, измеряемая в относительных единицах, — атомных единицах массы; 1 а.е.м. = $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Атом изотопа $^{12}_6\text{C}$ имеет массу, точно равную 12 а.е.м. В атомных единицах массы измеряют массы молекул, атомных ядер и элементарных частиц:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Массы элементарных частиц в ряде случаев относят к массе покоя электрона: $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг или $5,4858 \cdot 10^{-5}$ а.е.м.

Масса покоя протона равна 1,00728 а.е.м., а масса покоя нейтрона равна 1,00866 а.е.м. или $m_p = 1836,1m_e$ и $m_n = 1838,8m_e$.

Массовое число (символ A , безразмерная величина) — целое число, равное общему числу нуклонов, т. е. протонов и нейтронов в ядре. Число протонов в ядре атома данного элемента принято называть порядковым или атомным номером элемента в периодической системе и обозначать символом Z . Число протонов в ядре атома совпадает с числом электронов, окружающих ядро нейтрального атома.

Дефект массы ядра (символ Δm_n , единица — а.е.м.) — это разность между суммарной массой составляющих ядро протонов и нейтронов и массой ядра:

$$\Delta m_n = [Zm_p + (A - Z)m_n] - m_n.$$

Эта масса теряется в форме энергии $\Delta E = \Delta m_n c^2$ при образовании ядра. Например, значение $\Delta m_n(\text{He}) = 0,0304$ а.е.м. Отвечающая этому дефекту массы энергия образования 1 моль ядер ^4He из индивидуальных протонов и нейтронов равна $2,72 \cdot 10^{12}$ Дж.

Изотопы — элементы, атомы которых имеют одинаковый атомный номер Z или одинаковый заряд ядра, но различные массовые числа A . Например, естественные изотопы ртути имеют обозначение: $^{196}_{80}\text{Hg}$; $^{198}_{80}\text{Hg}$; $^{199}_{80}\text{Hg}$; $^{200}_{80}\text{Hg}$; $^{201}_{80}\text{Hg}$. Названия изотопов ртути: ртуть-196, ртуть-198, ртуть-199 и т. д.

Обозначения и наименования наиболее часто встречающихся в химии частиц.

Лептоны: e^- — электрон (допускается обозначение e , без надстрочного индекса « \rightarrow »), e^+ — позитрон; ν_e — электронное ней-

трино; ν_μ — мюнное нейтрино; μ^+ — плюс мю-мюон; μ — минус мю-мюон.

Барионы: p — протон; n — нейтрон, Λ — ламда-гиперон; Σ^+ — плюс сигма-гиперон; Σ^0 — сигма-гиперон; Σ^- — минус сигма-гиперон.

Мезоны: π^+ — плюс пи-мезон; π^- — минус пи-мезон, π^0 — пион, K^+ — плюс ка-мезон; K^- — минус ка-мезон.

7.2. ЗАРЯД ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Заряд элементарных частиц численно равен элементарному заряду e : $1e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл. Любой заряд Q является целым кратным элементарному заряду: $Q = ze$, где $z = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

Принято считать, что элементарный заряд e показывает, как сильно электрон связан с электромагнитным полем. Силу этой связи характеризует безразмерная величина — постоянная тонкой структуры α

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar c} = 7,29735 \cdot 10^{-3},$$

где c — скорость света в вакууме; ϵ_0 — электрическая постоянная; \hbar — постоянная Планка.

Постоянная тонкой структуры является константой связи с электромагнитным полем для любой элементарной частицы, заряд которой равен e .

Формальный заряд иона (символ z или ν) — целое число, которое указывают справа надстрочным индексом у символа иона: M^{z+} или $M^{\nu+}$. Например, Cu^{2+} , Ag^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Эффективный заряд ядра (символ z^* , безразмерная величина) определяет соотношение

$$z^* = Z - \sigma,$$

где σ — константа экранирования, увеличивающаяся с ростом порядкового номера элемента Z .

Понятие эффективного заряда ядра вводится для превращения любого сложного атома с многоэлектронной оболочкой в водородоподобный атом с ядром, имеющим заряд z^* и один электрон.

Эффективный заряд атома в ионе кристалле или молекуле (символ δ_{\pm} , безразмерная величина) — представляет собой разность между числом электронов в валентной оболочке атома и реальным числом электронов, относимых к тому же атому в его соединении с другими атомами. Например, в молекуле АВ эффективные заряды атомов обозначают надстрочными индексами, $A^{\delta+}B^{\delta-}$, в частности в молекуле хлороводорода $H^{+0,18}Cl^{-0,18}$; в кристалле ZnS $\text{Zn}^{+0,5}\text{S}^{-0,5}$.

Эффективный заряд атома относится к категории нестрогих химических понятий, таких, как радиусы атомов и ионов, электроотрицательность.

7.3. РАДИУСЫ АТОМОВ И ИОНОВ

Радиусы атомов и ионов (символ r , единица — пм или нм) — размер частиц в предположении их сферичности.

Существуют эмпирические атомные радиусы Брэгга, полуэмпирические радиусы Слейтера и орбитальные радиусы атомов.

Радиусы атомов по Брэггу — это половина кратчайшего межатомного расстояния в простом веществе. Например, $r(\text{Si}) = \frac{1}{2}(\text{Si—Si}) = 117$ пм, $r(\text{K}) = \frac{1}{2}(\text{K—K}) = 207$ пм.

Радиусы атомов по Слейтеру — это максимумы электронной плотности валентных электронов. Например, $r(\text{Si}) = 110$ пм, а $r(\text{K}) = 220$ пм.

Орбитальные радиусы — расстояния от ядра атома до максимума функции радиального распределения вероятности последней атомной орбитали (АО), заселенной электронами. В этой системе радиусов $r(\text{Si}) = 106,8$ пм, а $r(\text{K}) = 216,2$ пм.

Орбитальная система радиусов рекомендуется как единая система для всех без исключения соединений с ковалентной или металлической связью.

Существует также несколько систем ионных радиусов и их уточнение продолжается до сих пор. Из экспериментальных данных по межатомным расстояниям невозможно найти способ разделения их на вклады отдельных ионов, чтобы получить ионные радиусы.

Размеры ионных радиусов зависят от координационных чисел, от окружения рассматриваемого иона, воздействия на последний ионного кристаллического поля. Катионы в кристаллическом поле расширяются, а анионы сжимаются по сравнению со свободными ионами. Например, радиусы иона Ba^{2+} для координационных чисел 6, 8, 12 равны соответственно 150, 156 и 174 пм. Радиусы иона Cs^+ для тех же координационных чисел равны соответственно 184, 196 и 202 пм.

Первый боревский радиус (символ a_0 , единица — пм) применяют еще как единицу длины микрообъектов. Широкому использованию эта единица длины не подлежит, $a_0 = 0,529177$ пм.

7.4. ИМПУЛЬС ЧАСТИЦЫ

Импульс (количество движения) частицы (символ p , единица — $\text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$) — физическая величина, равная произведению массы частицы на ее скорость:

$$p = mv,$$

Импульс — векторная величина, направление которой совпадает с направлением вектора скорости. Отношение единиц: $1 \text{ г}\cdot\text{см}\cdot\text{с}^{-1} = 10^{-5} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$.

Размерность импульса: $\dim p = \text{LMT}^{-1}$.

Момент импульса частицы (символ L , единица — $\text{кг}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ или $\text{г}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$) — это момент количества движения

частицы относительно какого-либо центра, равный произведению длины радиуса-вектора этой частицы на ее импульс: $L = mvr$.

Вектор L ориентирован в пространстве так, что его проекция на произвольно выбранное направление z является целым кратным величине $h/2\pi$:

$$|L| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)},$$

где l — орбитальное квантовое число, равное 0, 1, 2, 3, ..., $(n-1)$.

Соотношение единиц: $1 \text{ г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Размерность момента импульса: $\dim L = L^2 M T^{-1}$.

7.5. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Магнитная восприимчивость вещества χ_v (символ χ_v , безразмерная величина) характеризует способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле: $\chi_v = I/H$, где I — намагниченность вещества В, $A \cdot m^{-1}$; H — напряженность намагничивающего магнитного поля, $A \cdot m^{-1}$.

У диамагнитных веществ $\chi < 0$ и значения χ изменяются от $-1 \cdot 10^{-7}$ до $-1 \cdot 10^{-6}$; у парамагнитных веществ $\chi > 0$ и значения изменяются от $+1 \cdot 10^{-6}$ до $+1 \cdot 10^{-4}$. Для сверхпроводников значение $\chi = -1$.

Намагниченность вещества В (символ $I(V)$, единица — $A \cdot m^{-1}$) — векторная величина, равная отношению магнитного момента молекул вещества к его объему; $I(V) = \frac{p_m(V)}{V}$, где $p_m(V)$ — магнитный момент молекул вещества В.

Размерность намагниченности вещества В: $\dim I(V) = L^{-1} I$. В общем случае намагниченность — векторная сумма магнитных моментов атомов (ионов, молекул) вещества В, находящихся в единице объема:

$$I(V) = \lim_{V \rightarrow 0} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_{mi} \right),$$

где N — число частиц, содержащихся в объеме V вещества В, а p_{mi} — магнитный момент i -й молекулы, атома или иона.

Напряженность магнитного поля (символ H , единица — $A \cdot m^{-1}$) — векторная величина, характеризующая магнитное поле.

Размерность напряженности магнитного поля: $\dim H = L^{-1} I$.

Удельная магнитная восприимчивость (символ χ_m , единица — $m^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ или $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) — физическая величина, равная отношению магнитной восприимчивости χ к плотности вещества:

$$\chi_m = \chi/\rho.$$

Размерность удельной магнитной восприимчивости: $\dim \chi_m = L^3 M^{-1}$.

Молярная магнитная восприимчивость (символ χ_L , единица — $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$) — физическая величина, определяемая соотношением

$$\chi_L = \chi V_n,$$

где χ — магнитная восприимчивость; V_n — молярный объем.

Размерность молярной магнитной восприимчивости: $\dim \chi_L = \text{L}^3 \text{N}^{-1}$.

7.6. СПИНОВЫЙ И ОРБИТАЛЬНЫЙ МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ

Орбитальный магнитный момент электрона (символ \mathbf{p}_m , единица — $\text{А} \cdot \text{м}^2$) — определяется уравнением

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2m_e} (m_e v \mathbf{r}) = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} = \pm \mu_B \sqrt{l(l+1)},$$

где \mathbf{L} — момент импульса электрона; m_e — его масса, e — элементарный заряд; μ_B — магнетон Бора, равный $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$; l — орбитальное квантовое число.

Размерность орбитального магнитного момента: $\dim \mathbf{p}_m = \text{L}^2 \text{I}$.

Спиновый магнитный момент (символ \mathbf{p}_{ms} , единица — $\text{А} \cdot \text{м}^2$) электрона определяет соотношение

$$\mathbf{p}_{ms} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{p}_s,$$

где \mathbf{p}_s — собственный момент количества движения электрона; e — элементарный заряд; m_e — масса электрона.

Проекция спинового магнитного момента электрона на ось z численно равна магнетону Бора: $\mathbf{p}_{ms} = \pm \frac{eh}{4\pi m_e} = \pm \mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

Размерность спинового магнитного момента: $\dim \mathbf{p}_{ms} = \text{L}^2 \text{I}$.

7.7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МОМЕНТ ДИПОЛЯ

Электрический момент диполя, или **дипольный момент** (символ μ , единица — $\text{Кл} \cdot \text{м}$), равен произведению размера заряда на длину диполя, вектора, направленного условно по оси диполя из центра отрицательного заряда к центру положительного заряда: $\mu = ql$. Электрический диполь — система двух равных и противоположных по знаку электрических зарядов.

Внесистемная единица дебай (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Размерность электрического момента диполя: $\dim \mu = \text{LTI}$.

Максимальным значением электрического момента диполя обладают одиночные молекулы CsI ($\mu = 12,0D$); KCl ($\mu = 10,5D$), CsCl ($\mu = 10,42D$); CsF ($\mu = 7,42D$).

В электрическом поле напряженностью E неполярные молекулы приобретают индуцированный (наведенный) дипольный момент:

$$\mu_n = \alpha \epsilon_0 E,$$

где α — коэффициент поляризуемости атома или молекулы, м^3 или см^3 ; ϵ_0 — электрическая постоянная, $\text{Ф}\cdot\text{м}^{-1}$.

Поляризуемость (символ P , единица — $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$) — величина, характеризующая способность электронов к смещению относительно ядер атомов, способность атомов к смещению в молекуле, способность полярных молекул к ориентации в направлении электрического поля:

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha,$$

где α — коэффициент поляризуемости; N_A — постоянная Авогадро.

Размерность поляризуемости: $\dim P = \text{Л}^3 \text{N}^{-1}$.

Коэффициент поляризуемости атома или молекулы (символ α , единица — м^3 или см^3) — коэффициент пропорциональности, связывающий поляризуемость с напряженностью электрического поля: $P = \alpha \epsilon_0 N E$, где N — число молекул в единице объема; ϵ_0 — электрическая постоянная. Значение α зависит только от объема атомов или молекул и не зависит от температуры.

Размерность коэффициента поляризуемости: $\dim \alpha = \text{Л}^3$.

7.8. ПАРАМЕТР РАСЩЕПЛЕНИЯ, ВОЛНОВОЕ ЧИСЛО

Параметр расщепления (символ Δ , единица — см^{-1}) — разность новых энергетических уровней комплексообразователя, находящегося в электростатическом поле лигандов. Подстрочным индексом указывают симметрию электростатического поля лигандов: Δ_o — октаэдрическое, Δ_t — тетраэдрическое и т. д.

Размерность параметра расщепления: $\dim \Delta = \text{Л}^{-1}$.

Соотношение единиц: $1 \text{ см}^{-1} = 11,962 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Символы $10Dq$ или Dq применять не рекомендуется.

Волновое число (символ $\bar{\nu}$, единица — м^{-1} или см^{-1}) — величина, обратная длине волны: $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$.

Размерность волнового числа: $\dim \bar{\nu} = \text{Л}^{-1}$.

7.9. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Квантовые числа (символы n , l , m_l и m_s , безразмерные величины) имеют целые (0, 1, 2, 3, ...) и полуцелые ($-1/2$, $+1/2$) значения и служат для характеристики состояния электрона в атоме. Различают:

главное квантовое число n : $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$;

орбитальное квантовое число l : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$;

магнитное квантовое число m_l : m_l от $-l$ до $+l$; $\sum m_l = 2l+1$;

спиновое квантовое число m_s : $m_s = +1/2$ и $-1/2$. Главное кван-

товое число имеет буквенные обозначения: $K (n=1)$, $L (n=2)$; $M (n=3)$; $N (n=4)$ и т. д.

Вместо орбитального квантового числа l используют символы квантовых состояний:

l	.	.	0	1	2	3	4	..
Символы	.	.	s	p	d	f	g	..

Электронную конфигурацию атома символически записывают по координатам каждого элемента: номерам периода и группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В начале записи указывают в квадратных скобках символ элемента благородного газа, которым завершается формирование предыдущего периода, а затем записывают символы квантовых состояний валентных электронов и обозначают верхним числовым индексом справа у символов число электронов, находящихся на атомных орбиталях. Например, В — $[\text{He}] 2s^2 2p^1$; Тi — $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$; Rb — $[\text{Kr}] 5s^1$.

Если в электронную конфигурацию атома элемента входят атомные орбитали, полностью заселенные электронами, которые в химических превращениях не участвуют, то прибегают к сокращенной форме записи. В частности, Pb — $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ (сокращенная запись $[\text{Xe}, f, d] 6s^2 6p^2$), Re — $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^5$ (сокращенная запись $[\text{Xe}, f] 6s^2 5d^5$); Se — $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$ (сокращенная запись $[\text{Ar}, d] 4s^2 4p^4$).

Обозначения, указывающие квантовое состояние системы, состоящей из нескольких электронов, пишут заглавными прямыми буквами, применяя следующие символы (табл. 5).

Таблица 5 Символы квантовых состояний системы

Значения L и l	Символы	Значения L и l	Символы
0	S, s	4	G, g
1	P, p	5	H, h
2	D, d	6	I, i
3	F, f	7	K, k

У символов подстрочным индексом справа указывают значение квантового числа полного углового момента количества движения J , а надстрочным индексом слева — спиновую мультиплетность $2S + 1$, где $S = \sum_i s_i$. Таким образом, квантовое состояние системы электронов равно $^{2s+1}L_J$.

Символ L обозначает результирующий орбитальный угловой момент, равный сумме значений орбитальных квантовых чисел l всех неспаренных электронов. Спаренные электроны имеют значение $L = 0$. Например, у атома углерода с электронной конфигу-

рацией $1s^2 2s^2 2p^2$ значения L и S определяют только два p -электрона, для которых $l_1 = l_2 = 1$, а $s_1 = 1/2$ и $s_2 = 1/2$. Результирующий орбитальный угловой момент приобретает значения от $l_1 + l_2$ до $l_1 - l_2$ в ряду $l_1 + l_2; l_1 + l_2 - 1; l_1 + l_2 - 2 \dots, l_1 - l_2$. В приведенном примере значения L будут равны: $1 + 1 = 2; 1 + 1 - 1 = 1; 1 + 1 - 2 = 0$ или $L = 2, 1$ и 0 , а $2S + 1 = 3$.

Возможные значения J равны: $L + S; L + S - 1; L + S - 2, \dots, L - S$, число J может быть только нулем или положительным (целым или дробным). В нашем примере $J = 2 + 1 = 3; 1 + 1 = 2$ и $0 + 1 = 1$. Для $L = 2, 1$ и 0 квантовые состояния соответственно обозначают D, P и S . Если $L = 2$ и $S = 1$, то возможны три значения J , а именно: 3, 2 и 1. Таким образом, имеется три триплетных состояния атома углерода: ${}^3D_3, {}^3D_2$ и 3D_1 .

Если $L < S$, то возможно только одно значение J , хотя $2S + 1$ может быть больше единицы. Например, у атома Rb один неспаренный электрон, $l = L = 0$, $s = 1/2$ и $J = 0 + 1/2 = 1/2$, квантовое состояние атома является синглетным $S_{1/2}$.

Квантовое состояние атома или иона с полностью заполненными электронами атомными орбиталями (d^{10}, f^{14}) всегда будет 1S_0 .

7.10. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Электроотрицательность (символ χ или x , безразмерная величина) — способность элементов в ковалентной молекуле смещать к себе электроны химических связей, увеличивать около себя электронную плотность. Электроотрицательность характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании им химической связи.

Рекомендуют применять шкалу электроотрицательностей Полинга, в которой за наиболее электроотрицательный элемент принят фтор, $\chi_F = 4,0$.

7.11. ЗНАКИ ХИМИЧЕСКОЙ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗЕЙ

Знаки химических и межмолекулярной связи. Символом обычной ковалентной связи (σ -связи) в химических формулах при использовании метода валентных связей является одна черта, валентный штрих: $H-I, Cl-Cl$.

π -связь (π -связь) обозначают штриховой линией — — —. Например, в молекуле диоксида углерода $O=C=O$. Связь между атомами в молекуле, состоящая из σ - и π -связей, носит название двойной связи.

Тройная химическая связь состоит всегда из одной σ -связи и двух π -связей. Например, монооксид углерода: $:\overset{\cdot\cdot}{C} \equiv \overset{\cdot\cdot}{O}:$, молекула азота: $:\overset{\cdot\cdot}{N} \equiv \overset{\cdot\cdot}{N}:$.

Дельта-связь (δ -связь) обозначают пунктирной линией \cdots , например, в кластерах рения $Re \cdots Re$. В этом примере между двумя атомами рения, входящими в комплексное соединение, существует пятерная связь: одна σ -связь, две π -связи и две δ -связи.

Применение двух полужирных точек для обозначения химических связей в формулах соединений следует ограничивать (I, I, H₂C:::CH₂, HC:::CH и т. п.). Точками обозначают либо неиспользованные в химических связях электроны, например :C====O:, либо неспаренные электроны радикалов, например HÖ, Cl, N, PhC, CH₃.

Символами химической связи в методе молекулярных орбиталей являются следующие: связывающие МО — σ_{cb} , π_{cb} ; разрыхляющие МО — σ^* , π^* ; несвязывающие МО — σ^0 , π^0 .

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи отмечают стрелкой \rightarrow , указывающей переход пары электронов от донорного атома к акцепторному атому. Например, $[F_3B \leftarrow F]^-$, $(H_3N \rightarrow H^+)$.

Применение таких названий химических связей, как дативная, донорно-акцепторная, не рекомендуется. Это не типы связей, а механизмы образования обычной ковалентной связи.

Не рекомендуется употреблять такие понятия, как «координационная» или «координативная» связи. Эти понятия, не уточняя характеристик ковалентной связи, создают иллюзию существования каких-то особых типов химической связи, являются источником недоразумений для учащихся и студентов.

Межмолекулярную связь обозначают в формулах одной полужирной точкой между молекулами: $TiCl_4 \cdot 2NOCl$; $BF_3 \cdot 2H_2O$.

Водородная связь, как особый вид межмолекулярной связи, обозначают тремя полужирными точками на средней линии между символами элементов: $HF \dots HF$; $NH_3 \dots OH_2$.

Все знаки химической связи пишут без отбивки, вплотную к символам химических элементов.

7.12. ОСНОВНЫЕ ЗНАКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИХ ПОРЯДОК И СТЕПЕНЬ ЗАКОНЧЕННОСТИ

Общее уравнение химической реакции



где A_i — исходные вещества или реагенты; B_j — продукты реакции; ν_i , ν_j — стехиометрические коэффициенты,

Степень завершенности реакции (символ ξ , единица — моль) — величина, равная отношению изменения количества вещества В в результате химической реакции к стехиометрическому коэффициенту этого вещества (ν_B):

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}.$$

Отсюда после интегрирования: $n_B = n_B^0 + \nu_B \xi$, где n_B^0 — исходное количество вещества В в начальный момент времени, когда $\xi = 0$.

Размерность степени завершенности: $\dim \xi = N$.

Порядок химической реакции по данному веществу В (символы γ , α , β , безразмерная величина) — показатель

степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении:

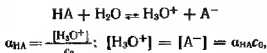
$$v = k A^{\alpha} B^{\beta} C^{\gamma} \dots,$$

где v — скорость реакции (см. раздел 4.7), k — константа скорости реакции (см. раздел 5.6); ν , α , β — порядки реакции по веществам А, В, С, ... Суммарный или общий порядок реакции равен $\nu + \alpha + \beta$... Порядок реакции может быть целым и даже дробным (положительным или отрицательным) числом, но, как правило, его значение не превышает трех.

Степень диссоциации (символ α , безразмерная величина) — отношение числа распавшихся частиц к их числу до начала процесса диссоциации. Различают: электролитическую диссоциацию, полный ($\alpha = 1$) или частичный ($\alpha < 1$) распад растворенного вещества на ионы; термическую диссоциацию, например $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2$; фотодиссоциацию, например, $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$; диссоциацию вещества под действием ионизирующего излучения.

Степень протоллиза вещества В (символ $\alpha_{\text{В}}$, безразмерная величина) — отношение числа частиц, вступивших в реакцию протоллиза к их числу до начала реакции протоллиза.

Например, для реакции:

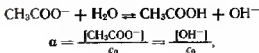


где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{A}^-]$ — равновесные молярные концентрации ионов оксония и анионов слабой кислоты; c_0 — исходная концентрация слабой кислоты HA.

Степень гидролиза вещества В (соли) — синоним степени протоллиза. Например, для реакций:



или в ионно-молекулярной форме



где c_0 — исходная молярная концентрация анионов CH_3COO^- или ацетата калия.

Для отделения участников любой химической реакции друг от друга применяют знак \uparrow (вверх). Если реакция протекает необратимо, применяют знак равенства $=$, например,



Выделяющиеся из зоны реакции ее продукты в виде газов или осадков отмечают справа стрелками, направленными либо вверх \uparrow (газообразные продукты), либо вниз \downarrow (осадки малорастворимых веществ). Например:



Если реакция протекает обратимо, то применяют знак обратимости, знак равновесия \rightleftharpoons .



Для указания направления химической реакции применяют горизонтальную стрелку \rightarrow . В этом случае стехиометрические коэффициенты не употребляют. Например,



Смещение химического равновесия отмечают стрелками разной длины:

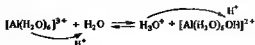


Более длинная стрелка указывает направление смещения равновесия.

В сложных и многостадийных реакциях реагенты целесообразно помещать на стрелках направления химических реакций:



В протолитических равновесиях допускается применение надстрочных и подстрочных стрелок, указывающих направление переноса протона:



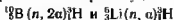
Стехиометрические коэффициенты обозначают символом ν , греч. буква «ни».

Ядерные реакции. Символическое изображение ядерной реакции включает обозначения исходного нуклида, входящую частицу (или кванты энергии), уходящую частицу (или кванты энергии) и конечный нуклид. n ν k l d — конкретное ядро с данными массовым числом A и зарядом Z .

Например, получение трития возможно при помощи ядерных реакций:



символическое изображение которых будет соответственно:



Примеры других ядерных реакций: ${}^{238}_{94}\text{Pu}(\alpha, n){}^{242}_{96}\text{Cm}$; ${}^7_3\text{Li}(n, \gamma){}^8_3\text{Li}$; ${}^{18}_8\text{O}(p, \alpha){}^{14}_6\text{C}$.

При радиоактивном распаде ядер символическое изображение ядерного превращения упрощается. В круглых скобках указывают только выбрасываемую частицу: ${}^{238}_{92}\text{U}(\alpha){}^{234}_{90}\text{Th}$; ${}^{131}_{53}\text{I}(e){}^{131}_{54}\text{Xe}$.

В главе рассмотрены физические величины, применяемые в радиационной химии, радиометрии и радиационной гигиене. Ионизирующее излучение — излучение, прямо или косвенно способное ионизировать среду. К ионизирующему излучению относят излучение радиоактивных ядер и рентгеновское излучение.

8.1. РАДИОАКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Радиоактивность вещества A (символ A_B , единица — Бк; 1 Бк = одному распаду на секунду), содержащего радиоактивные ядра, определяют числом атомов, распадающихся в единицу времени (Бк — беккерель).

Размерность радиоактивности вещества: $\dim A_B = T^{-1}$.

Внесистемная единица радиоактивности — кюри Ки. Эта единица допущена к практическому применению в качестве специальной единицы: 1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк. Один кюри соответствует 37 млрд. радиоактивных распадов в секунду, именно такое число распадов происходит в 1 г радия $^{226}_{88}\text{Ra}$ (период полураспада 1590 лет). Иначе, радиоактивность 1 г чистого радия с массовым числом 226 близка к 1 Ки.

Число испускаемых веществом радиоактивных частиц (α , β , γ) прямо пропорционально его активности. Например, радиоактивность одной сигареты, содержащей ^{210}Po , составляет от 8,7 до 21 мБк.

Удельная радиоактивность вещества (символ a_m , единица — Бк·кг $^{-1}$, Бк·г $^{-1}$ или Ки·г $^{-1}$, мКи·г $^{-1}$) — это отношение радиоактивности A_B вещества к его массе m_B :

$$a_m = A_B/m_B.$$

Размерность удельной радиоактивности: $\dim a_m = M^{-1}T^{-1}$.

Такие единицы радиоактивности, как «эман» и «махе», применять не рекомендуется. Не предусмотрено СИ и использование таких устаревших единиц, как стронциевая (1 с.е. = 37 мБк ^{90}Sr на 1 г Са), цезиевая (1 ц.е. = 37 мБк ^{137}Cs на 1 г Са) и тритиевая (1 т.е. = 120,6 мБк·л $^{-1}$).

Период полураспада (символ $T_{1/2}$, единица — с) — время, в течение которого распадается половина радиоактивных атомов изотопа. Например, $T_{1/2} (^{210}\text{Po}) = 3,05$ мин; $T_{1/2} (^{237}\text{Np}) = 2,14 \cdot 10^6$ лет.

Размерность периода полураспада: $\dim T_{1/2} = T$.

Постоянная радиоактивного распада (символ λ , единица — с $^{-1}$) — величина, равная доле радиоактивных атомов, распадающихся в единицу времени:

$$dN = -\lambda N dt,$$

где dN — число атомов, распадающихся за время dt из числа N атомов, имевшихся к началу периода времени dt .

Значение λ связано с периодом полураспада $T_{1/2}$ соотношением

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,6931.$$

Размерность постоянной радиоактивного распада: $\dim \lambda = T^{-1}$.

8.2. ДОЗА ИЗЛУЧЕНИЯ

Доза излучения (символ D , единица — Гр, 1 Гр = 1 Дж·кг), или поглощенная доза, — энергия любого вида излучения, поглощенная в 1 кг вещества. Один грей соответствует такой дозе излучения, при которой в 1 кг массы любого вещества выделяется энергия, равная 1 Дж, независимо от вида и энергии ионизирующего излучения.

Размерность дозы излучения: $\dim D = L^2 M^{-2} T^{-2}$.

Внесистемная, часто используемая на практике, единица дозы излучения — рад: 1 Гр = 100 рад, 1 рад = 0,01 Дж·кг⁻¹ = 10⁻⁵ Дж·г⁻¹.

С увеличением времени облучения доза всегда растет, а при одинаковых условиях облучения доз зависит от состава облучаемого вещества.

У человека легкая степень лучевой болезни появляется при дозе излучения (поглощенной дозе) в 1...2 Гр. Как правило, при такой дозе излучения происходит 100%ное выздоровление даже при отсутствии лечения.

Ожидаемая доза излучения от продуктов, образовавшихся при ядерных взрывах в атмосфере, проведенных до 1980 г. включительно, составит в умеренной зоне Северного полушария Земли для клеток, выстилающих костные поверхности человека, $3,9 \cdot 10^{-6}$ Гр.

Мощность дозы (символ P , единица — Гр·с⁻¹ или рад·с⁻¹) — приращение поглощенной дозы в единицу времени:

$$P = D/t.$$

Мощность дозы характеризует скорость накопления дозы и может

увеличиваться и уменьшаться со временем: $D = \int_0^t P(\tau) d\tau$.

Размерность мощности дозы: $\dim P = L^2 M^{-2} T^{-3}$.

Например, среднее значение мощности дозы на Земле (естественный радиоактивный фон) равно $4,85 \cdot 10^{-8}$ Гр·ч⁻¹. В местах, где встречаются залежи радиоактивных минералов, среднее значение мощности дозы возрастает до $(1,3 - 100) \cdot 10^{-6}$ Гр·ч⁻¹.

Экспозиционная доза (символ D_B , единица — Кл·кг⁻¹) — отношение суммарного заряда всех ионов одного знака, созданных в воздушном объеме ионизирующим излучением (рентгеновским и γ -излучением), к массе воздуха, находящегося в этом объеме:

$$D_B = \frac{NE_e}{m_V},$$

где N — число пар ионов, число ионов одного знака; $E_{\text{и}}$ — энергия ионизации, необходимая для образования одной пары ионов в воздухе; $m_{\text{в}}$ — масса воздуха в объеме V .

Размерность экспозиционной дозы: $\dim D_{\text{в}} = \text{М}^{-1}\text{Т}$.

Внесистемной единицей экспозиционной дозы является рентген (Р): $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$. Один рентген дает $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов в 1 см^3 воздуха при 0°С и давлении в 1 атм ($101\,325 \text{ Па}$).

Экспозиционная доза в $1 \text{ Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$ означает, что суммарный заряд всех ионов одного знака, возникших под действием излучения в 1 кг воздуха, равен 1 Кл.

Практическое удобство такой единицы, как рентген, бесспорно, так как ионизацию в воздухе можно легко измерить с помощью ионизационной камеры.

Мощность экспозиционной дозы (символ X , единица — $\text{А} \cdot \text{кг}^{-1}$) — приращение экспозиционной дозы в единицу времени:

$$X = D_{\text{в}}/\tau,$$

где $D_{\text{в}}$ — экспозиционная доза; τ — время.

Единица $1 \text{ А} \cdot \text{кг}^{-1}$ равна мощности экспозиционной дозы ионизирующего излучения, при которой за время 1 с экспозиционная доза возрастает на $1 \text{ Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$ ($1 \text{ А} \cdot \text{кг}^{-1}$ — ампер на килограмм).

Внесистемная единица мощности экспозиционной дозы — $\text{Р} \cdot \text{с}^{-1}$, $1 \text{ А} \cdot \text{кг}^{-1} = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р} \cdot \text{с}^{-1}$.

Размерность мощности экспозиционной дозы: $\dim X = \text{М}^{-1}$.

Эквивалентная доза излучения (символ H , единица — Зв) — равна произведению дозы илучения на коэффициент качества q :

$$H = qD,$$

где D — доза излучения.

Коэффициент качества q характеризует относительное биологическое воздействие рассматриваемого излучения по сравнению с рентгеновским и γ -излучением. Для рентгеновского и γ -излучения $q = 1$, для тепловых нейтронов $q = 3$, а для нейтронов с энергией $0,5 \text{ МэВ}$ $q = 10$. Значения коэффициента качества для разных видов излучений устанавливаются соответствующими правилами и законодательствами (1 Зв (зиверт) = $1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$).

Размерность эквивалентной дозы излучения: $\dim H = \text{Л}^2\text{Т}^{-2}$.

Внесистемная единица эквивалентной дозы — бэр, $1 \text{ бэр} = 0,01 \text{ Зв} = 0,01 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

8.3. ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА ИОНИЗИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Плотность потока частиц (символ ϕ , единица — β -частица $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ или фотон $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) — отношение числа ионизирующих частиц, пересекающих в единицу времени малую сферу к площади поперечного сечения этой сферы.

Малая сфера означает, что она не вносит искажения в поле излучения.

Плотность энергии ионизирующего излучения (символ $F_{\text{и}}$, единица — Вт) — величина, равная отношению энергии dE , переноси-

мой ионизирующим излучением через некоторое сечение ко времени dt , за которое переносится эта энергия:

$$dF_n = \frac{dE}{dt}.$$

Единица $1 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} = 1 \text{ Вт}$.

Размерность потока энергии ионизирующего излучения:

$$\dim F_n = \text{L}^2 \text{MT}^{-3}$$

Плотность потока энергии ионизирующего излучения (символ Ψ , единица — $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$) — величина, равная отношению потока энергии ионизирующего излучения к площади поверхности dS , пересекаемой потоком и находящейся перпендикулярно его направлению:

$$\Psi = \frac{dF_n}{dS}.$$

Размерность плотности потока энергии ионизирующего излучения: $\dim \Psi = \text{MT}^{-3}$.

Глава 9

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Целью настоящей главы является рассмотрение связанных с электромагнитным излучением основных физических величин, применяемых в спектроскопии, рефрактометрии, при изучении оптических изомеров и в ряде других случаев.

9.1. ПОТОК ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Поток электромагнитного излучения (символ Φ , единица — Вт) — это мощность в форме излучения, являющаяся средней мощностью излучения за время, значительно большее периода колебаний. Поток электромагнитного излучения равен отношению энергии излучения E ко времени t , за которое произошло излучение:

$$\Phi = \frac{dE}{dt}.$$

Соотношение единиц: $1 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} = 1 \text{ Вт}$.

Поток электромагнитного излучения может изменяться в пространстве и по направлению.

Энергетический поток излучения (символ Φ_E), световой поток излучения (символ Φ_o), спектральный поток излучения (символ Φ_λ).

Размерность потока электромагнитного излучения: $\dim \Phi = \text{L}^2 \text{MT}^{-3}$.

Интенсивность излучения (символ I_λ , единица — $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$) — поток излучения определенной длины волны, равномер-

но падающий на поверхность облучаемого вещества или раствора:

$$I_{\lambda} = \Phi/S,$$

где Φ — поток электромагнитного излучения; S — поверхность облучения. Другое название величины I_{λ} — «поверхностная плотность потока излучения».

Размерность интенсивности излучения: $\dim I_{\lambda} = \text{МТ}^{-3}$.

9.2. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

Поглощение света (символ D или T , безразмерная величина) — явление уменьшения энергии световой волны при ее распространении в веществе. Поглощение света не следует смешивать с явлением уменьшения энергии проходящей световой волны в оптически неоднородной среде вследствие рассеяния света.

Поглощение света в веществе описывается законом Бугера — Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-\varphi l),$$

где I_0 и I — соответственно интенсивности излучения плоской монохроматической световой волны на входе в слой поглощающего вещества толщиной l и на выходе из него; φ — линейный показатель поглощения. Произведение φl — величина безразмерная, поэтому линейный показатель поглощения φ выражается в единицах м^{-1} , см^{-1} .

Внутреннее пропускание (символ T , безразмерная величина) — отношение интенсивности прошедшего через среду излучения I к интенсивности падающего на поверхность этой среды монохроматического излучения I_0 :

$$T = I/I_0.$$

Внутреннее пропускание — пропускание самой среды без учета влияния внешних поверхностей вещества или кюветы.

Для разбавленных растворов поглощающего вещества в непоглощающем растворителе справедлив закон Бера:

$$\varphi = \varepsilon c_{\text{в}},$$

где ε — молярный показатель поглощения; $c_{\text{в}}$ — молярная концентрация.

В этом случае закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c_{\text{в}} l).$$

Молярный показатель поглощения (символ ε , единица — $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — постоянная, зависящая от свойств растворенного вещества и длины волны проходящего излучения.

Термины «экстинкция», «молярный коэффициент погашения», «молярная удельная поглощательная способность», «молярный коэффициент поглощения» и символы A и E применять не рекомендуется.

Внутренняя оптическая плотность (символ D , безразмерная величина) определяется соотношением

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 \epsilon c_B l,$$

где c_B — молярная концентрация, моль·л⁻¹; l — толщина поглощающей среды, см; ϵ — молярный показатель поглощения, л·моль⁻¹·см⁻¹

9.3. ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА

Преломление света — явление изменения направления световой волны при прохождении плоской границы раздела двух разных веществ или их растворов.

Показатель преломления (символ n_{21} , безразмерная величина) — отношение фазовых скоростей света v_1 и v_2 соответственно в первой и второй изотропных средах:

$$n_{21} = v_1/v_2.$$

Запись n_{21} означает показатель преломления второй среды по отношению к первой. Если первой средой будет вакуум, то показатель преломления называют **абсолютным показателем преломления** и обозначают n_{20} :

$$n_{20} = c/v, \quad n_{21} = n_{20}/n_{10}.$$

Если $n_{21} > 1$, то вторая среда называется оптически более плотной, чем первая среда.

Для газов при нормальных условиях $n_{20} \simeq 1$.

Употребление терминов «коэффициент преломления», «относительный коэффициент преломления» не рекомендуется.

Так как значение n_{21} зависит от температуры и длины волны света, то справа от символа показателя преломления индексами указывают эти аргументы. Например, в обозначении n_D^{25} нижним, подстрочным индексом отмечен вид монохроматического света (D — символ желтой линии натрия с длиной волны $\lambda = 589,3$ нм), а верхним надстрочным индексом — температура в °С двух сред.

Обозначения n_C^{25} , n_F^{25} и n_g^{25} отвечают показателям преломления воздух — среда при 25 °С монохроматического света водорода ($C = 656,3$ нм, $F = 486,1$ нм) и ртути ($g = 435,8$ нм).

У оптически анизотропных веществ, к которым относится большинство кристаллов, наблюдается **двойное лучепреломление**: расщепление преломляющегося светового луча на два луча, распространяющихся с разными скоростями.

У одноосных кристаллов существует два показателя преломления: n_o и n_e . Подстрочные индексы «о» и «е» означают, что один из преломленных лучей подчиняется обычным законам преломления света на границе раздела двух изотропных сред и называется поэтому обыкновенным лучом (n_o), а другой им не подчиняется и поэтому называется необыкновенным лучом (n_e).

К одноосным кристаллам относятся кристаллы гексагональной, тетрагональной и тригональной сингоний.

У двухосных кристаллов низкой симметрии (ромбическая, моноклиническая и триклиническая сингонии) существует три показателя

преломления: n_p , n_m и n_g . Подстрочные индексы p , m и g обозначают соответственно наименьший, промежуточный и наибольший показатели преломления в трех взаимно перпендикулярных направлениях (p , m и g — начальные буквы франц. слов *petite*, *moyenne* и *grande*).

Применять подстрочные индексы α , β , γ , ω и ϵ не рекомендуется. Примеры обозначений показателей преломления. Одноосные кристаллы: MgF_2 (D) $n_o = 1,378$; $n_e = 1,390$; Se ($\lambda = 589,3$ нм) $n_o = 3,00$; $n_e = 4,04$. Двuosные кристаллы: NH_4HSO_4 ($\lambda = 589,3$ нм) $n_p = 1,463$; $n_m = 1,473$; $n_g = 1,510$; $S_{\text{ромб}}$ ($\lambda = 589,3$ нм) $n_p = 1,9579$; $n_m = 2,0377$; $n_g = 2,2452$.

Рефракция света — явление искривления световых лучей вследствие преломления в оптически неоднородной среде с непрерывно изменяющимся от точки к точке показателем преломления.

Молярная рефракция света (символ R_n , единица — $\text{мл} \cdot \text{моль}^{-1}$) — величина, определяемая из соотношения

$$R_n = V_n \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

где V_n — молярный объем, $\text{мл} \cdot \text{моль}^{-1}$; n_D^2 — квадрат показателя преломления монохроматического света с $\lambda = 589,3$ нм.

Размерность молярной рефракции света: $\text{dim } R_n = \text{L}^3 \text{N}^{-1}$.

Символы r , Ω для обозначения молярной рефракции света применять не рекомендуется.

9.4. ПОКАЗАТЕЛЬ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ

Показатель отражения световой волны (символ ρ , безразмерная величина) — величина, равная отношению потока электромагнитного излучения Φ , отраженного данным веществом, к потоку электромагнитного излучения, упавшему на это вещество, Φ_0 :

$$\rho = \Phi / \Phi_0.$$

9.5. УГОЛ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ

Угол оптического вращения (символ α , единица — градус). Если через раствор, содержащий оптически активное вещество, пропускать плоскополяризованный свет, то световой луч будет вращаться вправо или влево на угол α .

Угол удельного оптического вращения (символ $[\alpha_m]_\lambda^t$, единица — градус $\cdot \text{дм}^2 \cdot \text{г}^{-1}$):

$$[\alpha_m]_\lambda^t = \alpha / (l\rho),$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$; λ — длина волны монохроматического света; α — наблюдаемое значение вращения светового луча в градусах; l — длина пути светового луча в оптически активной среде, дм ; ρ — массовая концентрация, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Размерность угла удельного оптического вращения: $\text{dim } [\alpha_m]_\lambda^t = \text{L}^2 \text{M}^{-1} \theta$.

Угол молярного оптического вращения (символ $[\alpha]_{\lambda}^t$, единица — градус·дм²·моль⁻¹):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = M_B [\alpha_m]_{\lambda}^t,$$

где M_B — молярная масса растворенного оптически активного вещества, г·моль⁻¹

Размерность угла молярного оптического вращения:
 $\dim [\alpha_m]_{\lambda}^t = L^2 \theta N^{-1}$.

Когда световой луч вращается по часовой стрелке (плоскость поляризации света поворачивается вправо), то вещество называют правовращающим или *d*-изомером. В этом случае угол вращения будет иметь положительное значение (+).

Если поворот происходит против часовой стрелки (наблюдатель смотрит навстречу лучу), то вещество считают левовращающим или *l*-изомером и угол α будет отрицательным (-).

Например, для вещества В известно, что $[\alpha_m]_{D}^{25} = -50$ ($\rho = 25$ г·л⁻¹). Это означает, что вещество является левовращающим оптическим изомером при монохроматическом свете с длиной волны 589,3 нм и температуре 25 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

- ГОСТ 8417—81. Единицы физических величин. — М.: Изд-во стандартов, 1982.
Международный стандарт ИСО 31/8. Величины и единицы физической химии и молекулярной физики. Рег. № ИСО 31/8—80. — М.: Изд-во стандартов, 1984.
Методические указания. Внедрение и применение СТ СЭВ 1052—78. Метрология. Единицы физических величин. РД-50—160—79. — М.: Изд-во стандартов, 1979.
Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М.: ВИНТИ, 1979. Т. 1, полуптом 2.
Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М.: ВИНТИ, 1985. Т. 4.
Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М.: ВИНТИ, 1985. Т. 5.
Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М.: ВИНТИ, 1988. Т. 6.

Дополнительная

- Бурдун Г. Д. Справочник по Международной системе единиц. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
Десятых Г. Г., Степанов В. М. Ж. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2613.
Климе Д., Кремер К. Физические основы единиц измерения. — М.: Мир, 1980.
Можеев А. А., Иванов В. И. Справочник по дозиметрии и радиационной гигиене. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
Степин Б. Д. Хим. промышл. 1968. № 9. С. 7.
Степин Б. Д. Сб. Методы получения и анализа веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1970. С. 17.
Стоцкий Л. Р. Физические величины и их единицы. — М.: Просвещение, 1984.
Физическая энциклопедия (в пяти томах). — М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
Химическая энциклопедия (в пяти томах). — М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
Химический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1983.
Чертов А. Г. Единицы физических величин. — М.: Высшая школа, 1977.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Значения некоторых фундаментальных постоянных

Величина	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Магнитная постоянная	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$ Г·м ⁻¹
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,67495 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,67265 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг
Молярный объем идеального газа	$V_0 = RT_0/p_0$	$22,4138$ л·моль ⁻¹
Нормальная атмосфера	p	101 325 Па
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = RN_A^{-1}$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Ридберга	R_∞	$1,09737 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	$96484,56$ Кл·моль ⁻¹
Скорость света в вакууме	c	$2,99792 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл

Таблица 2. Наиболее употребительные приставки, образуемые из корней греческих (и некоторых латинских) числительных

Число	Название	Число	Название
$1/2$	геми-	7	гепта-
1	моно-	8	окта-
$1 1/2$	сескви- (лат.)	9	нона- (лат.)
2	ди-	10	дека-
3	три-	11	ундека-
4	тетра-	12	додека-
5	пента-	20	эйкоси-
6	гекса-	30	триаконта-

Таблица 3. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Приставка		Множитель	Приставка		Множитель
Наименование	Обозначение		Наименование	Обозначение	
Тера	Т	10^{12}	деци	д	10^{-1}
Гига	Г	10^9	санти	с	10^{-2}
Мега	М	10^6	милли	м	10^{-3}
кило	к	10^3	микро	мк	10^{-6}
гекто	г	10^2	нано	н	10^{-9}
дека	да	10	пико	п	10^{-12}
			фемто	ф	10^{-16}

Таблица 4 Основные математические обозначения. Знаки отношений

Произношение	Обозначение	Произношение	Обозначение
асимптотически равно бесконечность	\sim ∞	не равно	\neq
больше	$>$	плюс бесконечность	$+\infty$
больше или равно (не меньше)	\geq	минус бесконечность	$-\infty$
значительно больше	\gg	приближенно равно	$\approx \cong$
значительно меньше	\ll	соответствует	Λ
меньше	$<$	тождественно равно	\equiv
меньше или равно (не больше)	\leq	стремится к...	\rightarrow

Таблица 5 Знаки основных математических действий

Произношение	Обозначение	Произношение	Обозначение
a , деленное на b	$\frac{a}{b}$; a/b , ab^{-1}	плюс	$+$
абсолютная величина	$ a $	плюс-минус	\pm
модуль числа a в степени n	a^n	предел	\lim
знак произведения	Π	предел $f(x)$ при x , стре-	$\lim_{x \rightarrow a} f(x)$
знак суммы	Σ	мящемся к a	$\frac{\%}{\%}$
десятичный логарифм a	$\lg a$, 10^x	процент	$\frac{\%}{100}$
корень квадратный из a	\sqrt{a} ; $a^{1/2}$	промилле	$\frac{\%}{1000}$
корень n -й степени из a	$\sqrt[n]{a}$; $a^{1/n}$	среднее значение a	$\langle a \rangle$, a
натуральный логарифм a	$\ln a$	умножение на (знак ум-	\cdot , \times
минус	$-$	ножения)	
		экспонента a	$\exp a$, e^a

Таблица 6 Перевод устаревших единиц, ранее применявшихся в химии, в единицы СИ

Устаревшие единицы		Единицы СИ	
Название	Символ	Название	Соотношение единиц
Радиоактивность нуклида			
кюри	Ки	беккерель	$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$
Вязкость			
пуаз	П	паскаль-се- кунда	$1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$
стокс	Ст	метр квад- ратный в се- кунду	$1 \text{ Ст} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Давление			
дина на квадратный сантиметр	$\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$	паскаль	$1 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} = 0,1 \text{ Па}$
килограмм-сила на квадратный сантиметр	$\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$	паскаль	$1 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2} = 9,80665 \cdot 10^4 \text{ Па}$

Устаревшие единицы		Единицы СИ	
Название	Символ	Название	Соотношение единиц
миллиметр столба	мм вод. ст.	паскаль	1 мм вод. ст. = 9,80665 Па
миллиметр столба	мм рт. ст.	паскаль	1 мм рт. ст. = 133,322 Па
торр	торр	паскаль	1 торр = 133,322 Па
бар	бар	паскаль	1 бар = 10^5 Па
пьеза	пьеза	паскаль	1 пьеза = 10^9 Па

Длина

ангстрем	Å	микрометр	1 Å = 100 нм
икс-единица	ед. X	микрометр	1 X = 0,1002 нм
микрон	мк	микрометр	1 мк = 1 мкм = 10^{-6} м
миллимикрон	ммк	нанометр	1 ммк = 1 нм = 10^{-9} м
микромикрон	ммкк	микрометр	1 ммкк = 1 мкм = 10^{-12} м
ферми	Ф	фемтометр	1 Ф = 1 фм = 10^{-15} м

Дозы радиоактивного и рентгеновского излучения

бэр	бэр	зиверт	1 бэр = 0,01 Зв
рад	рад	грей	1 рад = 0,01 Гр
рентген	Р	кулон на килограмм	1 Р = $2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл·кг ⁻¹

Концентрация радиоактивного вещества

махе	махе	беккерель на литр	1 махе = 1,34 Бк·л ⁻¹
эман	Э	беккерель на литр	1 Э = 3,7 Бк·л ⁻¹

Масса

гамма	γ	микрограмм	1 γ = 10^{-6} г
кват	кар	грамм	1 кар = 0,2 г

Работа

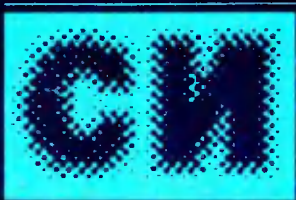
эрг	А	Джоуль	1 эрг = 10^{-7} Дж
калория	кал	Джоуль	1 кал = 4,184 Дж

Поверхностное натяжение

дина на сантиметр	дин·см ⁻¹	ньютон на метр	1 дин·см ⁻¹ = 10^{-3} Н·м ⁻¹
-------------------	----------------------	----------------	--

Площадь

барн	б	квадратный метр	1 барн = 10^{-28} м ²
------	---	-----------------	------------------------------------



РЕГУЛЯРНО СЛЕДИТЕ ЗА ВСЕМИ
ИЗМЕНЕНИЯМИ В ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМИНОЛОГИИ, СИСТЕМЕ ЕДИНИЦ
ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И ИХ СИМВОЛАХ,
КОТОРЫЕ ОТРАЖАЮТ ДИНАМИКУ
РАЗВИТИЯ И МНОГОГРАННОСТЬ ХИМИИ.