КУРС ОБЩЕЙ ХИМИИ

Под редакцией проф. **Н. В. Коровина**

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника для студентов
энергетических специальностей
высших учебных заведений

Москва «Высшая школа» 1990

ББК 24.1
К93
УДК 54

Рецензент — проф. С. И. Дракин (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

К $\frac{1703000000(4309000000)-232}{001(01)-90}$ 112—90

ISBN 5-06-000663-8

© Коллектив авторов, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник соответствует программе по химии для инженерно-технических вузов, утвержденной Минвузом СССР в 1985 г., и включает общетеоретическую и специальную части.

В общетеоретическую часть включены вопросы строения вещества, энергетики и кинетики химических реакций, растворов, окислительно-восстановительных и электрохимических процессов; приведен обзор свойств элементов и их соединений. Рассмотрено строение вещества на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях и строение кристаллов. Изложены общие закономерности протекания химических реакций, в том числе элементы химической термодинамики и химической кинетики. Большое внимание уделено тепловым эффектам и направленности химических реакций, химическому, фазовому и адсорбционному равновесию. Изложены кинетика гомогенных и гетерогенных реакций, цепных и фотохимических реакций и основы катализа. Освещены дисперсные системы, коллоидные и истинные растворы, большое внимание уделено растворам электролитов. Рассмотрены термодинамика и кинетика окислительно-восстановительных и электрохимических процессов, коррозия и защита металлов. Рассмотрены строение и свойства комплексных и органических соединений.

Специальная часть включает в себя химию конструкционных и электротехнических материалов, химию воды и топлива и специальные разделы электрохимии, радиохимии и ядерной химии. Рассмотрены свойства металлов, особое внимание уделено *d*-элементам. Освещены получение и свойства полимерных материалов. Приведены химические свойства воды, описаны методы очистки природных и сточных вод. Рассмотрены строение и химические свойства топлива. Описаны химические источники тока и электрохимические энергоустановки, электрохимические методы обработки и осаждения металлов. Особое внимание в учебнике уделяется роли химии в охране окружающей среды.

В учебнике приведены контрольные вопросы, которые могут быть использованы как индивидуальные домашние задания. Учебник рекомендуется студентам очной и заочной форм обучения. Основной вид занятий студентов-заочников — самостоятельная работа и прежде всего работа с учебником.

Прежде чем приступить к изучению отдельных тем, необходимо просмотреть оглавление книги. Это даст представление о содержании книги и принятой систематизации материала.

Изучение отдельных глав книги рекомендуется проводить в два этапа. При первом чтении создается общее представление о содержании и выясняются ее трудные места. При повторном изучении темы легче понять сущность вопроса, теоретические положения, их применение, математические зависимости, уравнения химических реакций. Подавляющее большинство людей легче усваивают прочитанное, если параллельно с чтением книги ведут конспект. Работа над конспектом помогает пониманию прочитанного и является средством самоконтроля. Лучшая форма конспектирования учебника — тезисная. Тезис, сформулированный самостоятельно при чтении учебника, передает не только содержание книги, но и отношение к изучаемому материалу. Наиболее важные положения и определения целесообразно выписывать дословно. Рекомендуется заносить в конспекты основные законы и понятия, формулы и уравнения реакций, математические расчеты, незнакомые термины и названия.

Для проверки усвоения полезно восстановить по памяти основные положения прочитанного, а затем снова вернуться к тому, что оказалось непонятным. Не следует переходить к дальнейшему материалу, не усвоив предыдущий.

Работа с учебником должна сопровождаться решением задач, которые помещены после каждой главы. Самостоятельное решение задач будет способствовать лучшему пониманию и закреплению материала курса.

Введение, главы VII, VIII, XI, XIII—XVI, заключение написаны Н. В. Коровиным; главы I, II и X — Г. Н. Масленниковой и Н. В. Коровиным; главы IV, V, IX — Э. И. Мингулиной и Н. В. Коровиным; глава III — Э. Л. Филипповым и Н. В. Коровиным; главы VI, XII — Э. И. Мингулиной, Э. Л. Филипповым и Н. В. Коровиным. Общее редактирование проведено Н. В. Коровиным.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. С. И. Дракину за полезные советы и замечания по книге, а также преподавателям кафедры химии МЭИ доц. Т. В. Лапшиной и доц. Н. И. Козловой, просмотревшим рукопись книги и высказавшим ценные замечания, а также сотрудникам кафедры, оказавшим помощь в подготовке и оформлении книги.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Понятие о материи и веществе. Весь окружающий нас многообразный мир, все существующее — это материя. Классическое определение материи дано В. И. Лениным: «Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая копируется, фотографируется, отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них»*. Материя находится в непрерывном движении, она неразрывно связана с движением. «Движение есть способ существования материи. Нигде и никогда не бывало и не может быть материи без движения»**. Формы движения материи очень разнообразны, они взаимно связаны и могут переходить из одной в другую. Например, механическая форма движения может переходить в электрическую, электрическая — в тепловую и т. п.

Различные формы движения материи изучаются разными естественными науками: физикой, химией, биологией и др.

При любых превращениях материи соблюдается закон сохранения: материя не возникает из ничего и не уничтожается. Мерой движения материи, количественной его характеристикой является энергия.

Материя конкретно проявляется в двух формах — вещества и поля. Вещество представляет собой форму материи, состоящую из частиц, имеющих собственную массу (массу покоя), например молекул, атомов, электронов, атомных ядер. Поле — это такая форма существования материи, которая прежде всего характеризуется энергией. Посредством поля осуществляется связь и взаимодействие между частицами вещества. В качестве примера можно привести электромагнитное и гравитационное поля.

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

---

* **Ленин В. И.** Полн. собр. соч. Т. 18. С. 131.

** **Энгельс Ф.** Анти-Дюринг. М., 1983. С. 55.

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

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

Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов. Молекулы могут быть одно-, двух- и многоатомными. Они являются составными частицами вещества. Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют простым или элементарным, например He, Ar, H_2, O_2, O_3, S_4, S_6, S_8 и P_4. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии.

Если молекула вещества состоит из разных атомов, то вещество называют сложным (или химическим соединением), например CO, H_2O, NH_3, CH_2O, H_3PO_4. Любое вещество характеризуется определенным составом (природой и числом атомов в его молекуле), строением (пространственным расположением атомов в молекуле) и определенными физическими и химическими свойствами.

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

Как одна из отраслей естествознания, химия связана с другими естественными науками. Химические реакции играют важную роль в физических, биологических, геологических и других процессах. Связь между различными естественными науками очень тесная, на стыках наук возникают новые науки, например ядерная химия, биохимия, геохимия, космохимия и т. п.

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

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин: «моль молекул», «моль атомов», «моль ионов», «моль электронов» или моль других частиц или групп частиц. Например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Так как 0,012 кг угле-

рода-12 содержит $6{,}022 \cdot 10^{23}$ атомов углерода (постоянная Авогадро), то моль — такое количество вещества, которое содержит $6{,}022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.).

Массу одного моля вещества называют молярной массой (M). Основной единицей измерения молярной массы является кг/моль (г/моль). Например, молярная масса калия $M(\mathrm{K}) = 39{,}102$ г/моль, молярная масса аммиака $M(\mathrm{NH_3}) = 17{,}031$ г/моль.

Любое соединение кроме молярной массы характеризуется относительной молекулярной массой. Относительная молекулярная масса M_r — это молярная масса соединения, отнесенная к $^1/_{12}$ молярной массы атома углерода-12. Например, $M_r(\mathrm{NH_3}) = 17{,}031$. Как видно, относительная молекулярная масса — величина безразмерная.

Относительная атомная масса A_r — это молярная масса атома вещества, отнесенная к $^1/_{12}$ молярной массы атома углерода-12. Например, $A_r(\mathrm{K}) = 39{,}102$.

§ 2. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ В ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДЫ И РАЗВИТИИ ТЕХНИКИ

Изучение химии как одной из важнейших фундаментальных естественных наук необходимо для формирования научного диалектико-материалистического мировоззрения.

Ф. Энгельс писал: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, просходящих под влиянием изменения количественного состава»*.

Очень велика роль химии в практической деятельности человека, в развитии техники. Эту роль химии высоко оценили классики марксизма-ленинизма. К. Маркс писал: «Всякий прогресс в области химии не только умножает число полезных веществ... Прогресс химии научает также вводить отходы процесса производства и потребления обратно в кругооборот воспроизводства...»**.

Внимательно следил за развитием химии и придавал ей большое значение В. И. Ленин. Он писал: «Законы внешнего мира, природы, подразделяемые на *механические и химические* (это очень важно), суть основы *целесообразной* деятельности человека»***.

Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Химизация

---

* **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 387.

** **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд. Т. 23. С. 619.

*** **Ленин В. И.** Полн. собр. соч. Т. 29. С. 169.

народного хозяйства является одним из важнейших путей интенсификации его развития.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Они (например, процессы окисления, коррозии и др.) протекают при работе установок, машин и приборов. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и т. п. непосредственно связано с химическими реакциями. Например, в настоящее время электрическую и механическую энергии получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции: горения, взаимодействия воды и ее примесей с металлами и т. п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Велика роль химических процессов и в атомной энергетике, значение которой непрерывно возрастает.

Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повышать производительность труда и качество продукции, получать новые материалы.

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надежности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами, например коррозией металлов, старением полимеров и т. п. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безвредные процессы.

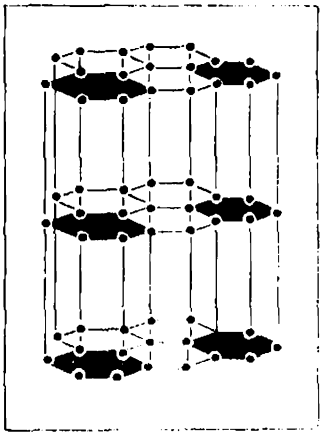
Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект.

Особенно возросла роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т. п. Такие материалы поставляет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность ее изучения для инженера любой специальности. В электротехнической промышленности, например, более 80 % продукции выпускается с применением полимерных материалов.

Учитывая роль химии как науки, формирующей мировоззрение, еще в 1921 г. В. И. Ленин подписал декрет, в котором в качестве обязательной естественной науки для изучения в высшей школе указана химия. Это ленинское указание становится тем более важным в наши дни, когда значение химии еще более возросло.

1



СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава I
Строение атома и систематика химических элементов

Глава II
Химическая связь

Глава III
Типы взаимодействия молекул. Конденсированное состояние вещества

Глава I

СТРОЕНИЕ АТОМА И СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1.1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

В далеком прошлом философы Древней Греции предполагали, что вся материя едина, но приобретает те или иные свойства в зависимости от ее «сущности». Некоторые из них утверждали, что вещество состоит из мельчайших частиц, называемых атомами. Научные основы атомно-молекулярного учения были заложены позднее в работах русского ученого М. В. Ломоносова, французских химиков Л. Лавуазье и Ж. Пруста, английского химика Д. Дальтона, итальянского физика А. Авогадро и других исследователей.

Ядерная модель атома. Одна из первых моделей строения атома была предложены английским физи-

ком Э. Резерфордом. В опытах по рассеянию α-частиц было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме — положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Позднее наличие в атоме тяжелого ядра, окруженного электронами, было подтверждено другими учеными.

Ядро имеет диаметр порядка $10^{-15}-10^{-14}$ м и положительный электрический заряд, плотность массы «ядерного вещества» примерно в 10^{15} раз больше плотности всего вещества. Плотность ядерного электрического заряда также намного превышает плотность заряда вещества в целом, причем здесь также обнаруживается соотношение порядка $10^{15}/1$. Положительный ядерный заряд вещества уравновешивается отрицательным зарядом электронов. Величина заряда электрона равна $1{,}602\cdot10^{-19}$ Кл. Обычно этот заряд принимают за условную величину, полагая заряд электрона равным -1. Масса электрона m_e очень мала и составляет $9{,}1\cdot10^{-31}$ кг. Однако планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и согласно расчетам через 10^{-8} с электрон должен упасть на ядро.

Атомные спектры. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют дискретный (линейчатый) характер. Спектр служит одной из важнейших характеристик атома и отражает его внутреннее строение. На рис. I.1 приведен линейчатый спектр водорода. В видимой области спектра атома водорода имеются только четыре линии, они обозначаются H_α, H_β, H_γ, H_δ. В прилегающей к видимой ультрафиолетовой области имеется еще несколько линий, которые вместе с указанными четырьмя образуют серию линий. Волновые числа линий этой серии выражаются формулой

$$\bar{\nu} = R_\infty\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad (I.1)$$

где $\bar{\nu}$ — волновое число, равное $1/\lambda$ (λ — длина волны), т. е. оно равно числу волн, укладывающихся на 1 см; R_∞ — постоянная



Рис. I.1. Видимый спектр атомарного водорода

Ридберга, равная 109 737 $см^{-1}$; n — целое число, которое может принимать значения 3, 4, 5,...

При исследовании спектра водорода в дальней ультрафиолетовой и инфракрасной областях было обнаружено еще несколько серий линий, волновые числа которых выражает общая формула

$$\tilde{\nu} = (R_\infty/n_1^2) - (R_\infty/n_2^2), \qquad (I.2)$$

где n_1 и n_2 — целые числа.

Серии линий были найдены и в спектрах атомов всех других элементов. Однако эти спектры являются более сложными. Так, например, в спектре атома железа насчитывается более 5000 линий, которые, объединяясь в отдельные серии, накладываются друг на друга и усложняют общий вид спектра.

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

$$E = h\nu, \qquad (I.3)$$

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

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

Теория строения атома водорода по Бору. На основе модели Резерфорда, учения Эйнштейна о световых квантах (1905), квантовой теории излучения Планка (1900) датским физиком Н. Бором в 1913 г. была предложена теория строения атома водорода. Эта теория позволила объяснить свойства атома и в первую очередь происхождение линий спектра. Бор предположил, что движение электрона в атоме ограничено индивидуальной устойчивой орбитой. До тех пор, пока электрон находится на этой орбите, он не излучает энергии. Если длина круговой орбиты радиусом r равна $2\pi r$, то условие устойчивости орбиты следующее:

$$n\lambda = 2\pi r_n, \; n = 1, 2, 3,..., \qquad (I.4)$$

где r_n — радиус орбиты, на длине которой укладывается n длин волн. Целое число n было названо квантовым числом орбиты. Подставив значение λ (длины волны электрона), можно определить значение r_n. Радиус самой внутренней орбиты атома водорода обычно называется боровским радиусом и

обозначается a_0. При этом $a_0 = r_1 = 0{,}053$ нм. Радиусы других орбит определяют с помощью соотношения $r_n = n^2 a_0$. Следовательно, расстояния между соседними орбитами постоянно возрастают. Разным разрешенным орбитам (т. е. орбитам, отвечающим условиям постулата Бора) соответствуют разные уровни энергии электронов.

Квантовое состояние с наименьшей энергией E_1 называют основным, остальные квантовые состояния с большими уровнями энергии E_2, E_3, E_4,... называют возбужденными.

При переходе электрона с верхнего уровня на нижний выделяется энергия. Если квантовое число начального состояния (с более высокой энергией $E_н$) равно $n_н$, а квантовое число конечного состояния (с более низкой энергией $E_к$) равно $n_к$, то

$$E_н - E_к = h\nu, \tag{I.5}$$

где ν — частота электромагнитного излучения; h — постоянная Планка.

Итак, при переходе электрона из одного состояния в другое выделяется энергия в виде излучения. Это объясняет происхождение атомных спектров. Результаты расчетов спектра атома водорода по теории Бора хорошо совпали с экспериментальными данными. Дальнейшие исследования подтвердили идеи Бора о дискретности энергетических уровней в атомах.

Однако теории Бора свойственны и существенные недостатки. Она непригодна для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода теория Бора не смогла объяснить тонкую структуру линейчатого спектра. Оказалось, что линии спектра атома представляют собой совокупность близко расположенных друг к другу отдельных линий. Теория Бора не могла предсказать поведения атома водорода в магнитном поле. Возникла необходимость изменить представление об электроне как о микроскопической заряженной частице, подчиняющейся тем же законам, каким подчиняются макроскопические тела. Необходимо было разработать новую теорию, применимую к микрочастицам.

§ I.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

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

$$\lambda = h/(mv), \tag{I.6}$$

т. е. частице с массой m, движущейся со скоростью v, соответствует волна длиной λ; h — постоянная Планка.

---

* Квантовая механика изучает движение микрообъектов в микрополях атомов, молекул и кристаллов.

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

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

$$\begin{aligned} &\Delta x \Delta p_x \geqslant h; \\ &\Delta y \Delta p_y \geqslant h; \\ &\Delta z \Delta p_z \geqslant h. \end{aligned} \qquad (I.7)$$

Отсюда следует, что при точном определении координаты x микрочастицы исчезает информация о ее импульсе Δp_x, так как при $x = 0$ величина $\Delta p_x \to \infty$. Если удастся снизить погрешность Δp,то будет велика погрешность Δx. Источник этих погрешностей заключен не в приборах, а в самой природе вещей.

Поскольку постоянная Планка очень мала, то ограничения, накладываемые принципом неопределенности, существенны только в масштабах атомных размеров. Согласно принципу неопределенности, невозможно утверждать, что электрон, имеющий определенную скорость, находится в данной точке пространства, здесь можно использовать лишь вероятностное описание.

Для описания свойств электрона используют волновую функцию, которую обозначают буквой ψ (пси). Квадрат ее модуля $|\psi|^2$, вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, пропорционален вероятности обнаружить частицу в этой точке в указанное время. Величину $|\psi|^2$ называют плотностью вероятности. Наглядное представление о распределении электронной плотности атома дает функция радиального распределения. Такая функция служит мерой вероятности нахождения электрона в сферическом слое между расстояниями r и $(r + dr)$ от ядра. Объем, лежащий между двумя сферами, имеющими радиусы r и $(r + dr)$, равен $4\pi r^2 dr$, а вероятность нахождения электрона в этом элементарном объеме может быть представлена графически в виде зависимостей функции радиального распределения. На рис. I.2 представлена функция вероятности для основного энергетического состояния электрона в атоме водорода. Плотность вероятности $|\psi|^2$ достигает максимального значения на некотором конечном расстоянии от ядра. При этом наиболее вероятное значение r для электрона атома водорода равно радиусу орбиты a_0, соответствующей основному состоянию электрона в модели Бора. Различная плотность вероятности дает представление об электроне, как бы размазанном вокруг ядра в виде так называемого

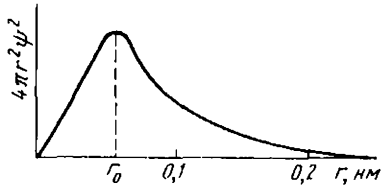


Рис. 1.2. Радиальное распределение вероятности пребывания электрона для основного энергетического состояния атома водорода

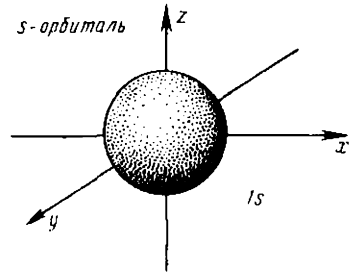


Рис. 1.3. Электронное s-облако ($l = 0$)

электронного облака (рис. 1.3). Чем больше величина $|\psi|^2$, тем больше вероятность нахождения электрона в данной области атомного пространства.

В квантовой механике вместо термина «орбита» используют термин «орбиталь», которым называют волновую функцию электрона. Соответственно орбиталь характеризует и энергию и форму пространственного распределения электронного облака.

Расчеты в квантовой механике проводят с помощью предложенного в 1926 г. австрийским ученым Э. Шредингером уравнения, которое является математическим описанием электронного строения атома в трехмерном пространстве.

В простейшем случае уравнение Шредингера может быть записано в виде

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

где h — постоянная Планка; m — масса частицы; U — потенциальная энергия; E — полная энергия; x, y, z — координаты; ψ — волновая функция.

Решая уравнение Шредингера, находят волновую функцию $\psi = f(x, y, z)$. Решение уравнения Шредингера возможно лишь при определенных значениях полной энергии E. Определив вероятностную функцию ψ, можно оценить величину $|\psi|^2 dV$ — вероятность нахождения электрона в объеме пространства dV, окружающего атомное ядро. Решение уравнения Шредингера представляет сложную математическую задачу.

§ 1.3. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА И АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Следствием решения уравнения Шредингера для атома водорода являются три квантовых числа, характеризующих поведение электрона в атоме. Эти же квантовые числа однозначно характеризуют состояние электронов любого атома периодической системы элементов.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона главным образом зависит от расстояния электрона от ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия. Поэтому можно сказать, что главное квантовое число n определяет расположение электрона на том или ином энергетическом уровне (квантовом слое). Главное квантовое число имеет значения ряда целых чисел от 1 до ∞. При значении главного квантового числа, равного единице ($n = 1$), электрон находится на первом энергетическом уровне, расположенном на минимально возможном расстоянии от ядра. Полная энергия такого электрона наименьшая.

Электрон, находящийся на наиболее удаленном от ядра энергетическом уровне, обладает максимальной энергией. Поэтому при переходе электрона с более удаленного энергетического уровня на более близкий выделяются порции (кванты) энергии. Энергетические уровни обозначают прописными буквами согласно схеме:

Значение n .	1	2	3	4	5
Обозначение	K	L	M	N	Q

Орбитальное квантовое число l. Согласно квантово-механическим расчетам, электронные облака отличаются не только размерами, но и формой. Форму электронного облака характеризует орбитальное или азимутальное квантовое число. Различная форма электронных облаков обусловливает изменение энергии электронов в пределах одного энергетического уровня, т. е. ее расщепление на энергетические подуровни. Каждой форме электронного облака соответствует определенное значение механического момента движения электрона μ, определяемого орбитальным квантовым числом:

$$\mu = (h/2\pi)\sqrt{l(l+1)}.$$

Орбитальное квантовое число может иметь значения от 0 до $n - 1$, всего n значений. Энергетические подуровни обозначают буквами:

Значение l .	0	1	2	3	4	5
Обозначение .	s	p	d	f	g	h

При значении главного квантового числа, равного единице ($n = 1$), орбитальное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ($l = 0$). Таким значением l характеризуются электронные облака, имеющие шаровую симметрию (см. рис. 1.3). *Электроны, орбитальное квантовое число которых равно нулю, называются s-электронами.*

На первом энергетическом уровне могут находиться только s-электроны, его условная запись $1s$. При значении главного квантового числа, равном двум ($n = 2$), орбитальное квантовое число имеет два значения: $l = 0$ и $l = 1$. Орбитальному числу,

равному единице ($l = 1$), соответствует гантелевидная форма электронного облака (форма объемной восьмерки) (рис. 1.4). *Электроны, орбитальное квантовое число которых равно единице, называются p-электронами.*

На втором энергетическом уровне могут находиться *s*- и *p*-электроны, которые образуют два подуровня: 2*s* и 2*p*. При значении главного квантового числа, равного трем ($n = 3$), орбитальное квантовое число имеет три значения: $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$. Орбитальному квантовому числу, равному двум ($l = 2$), соответствует более сложная форма электронных облаков (рис. 1.5). *Электроны, орбитальное квантовое число которых равно двум, называются d-электронами.*

На третьем энергетическом уровне могут находиться *s*-, *p*- и *d*-электроны, которые образуют три подуровня: 3*s*, 3*p* и 3*d*. При значении главного квантового числа, равного четырем ($n = 4$), орбитальное квантовое число имеет четыре значения: $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$ и $l = 3$. Орбитальному числу, равному трем ($l = 3$), соответствует еще более сложная форма облаков. *Электроны,*

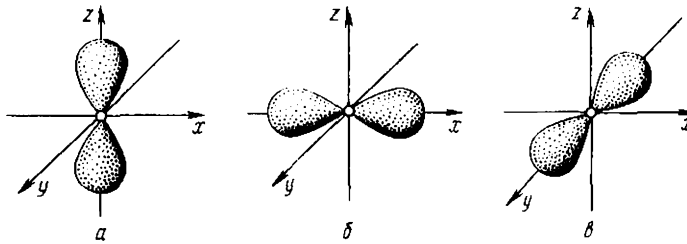


Рис. 1.4. Электронные *p*-облака ($l = 1$):
а — $2p_z$-орбиталь; *б* — $2p_x$-орбиталь; *в* — $2p_y$-орбиталь

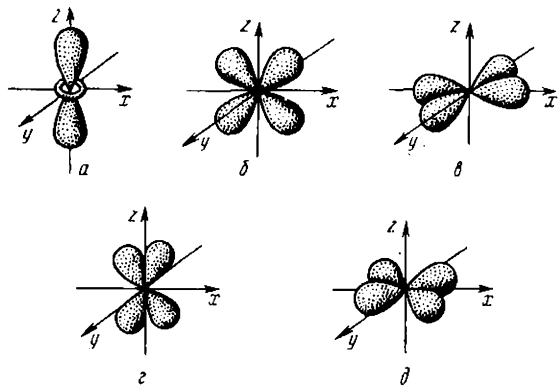


Рис. 1.5. Электронные *d*-облака ($l = 2$):
а — $3d_{z^2}$-орбиталь; *б* — $3d_{xz}$-орбиталь; *в* — $3d_{x^2y^2}$-орбиталь;
г — $3d_{yz}$-орбиталь; *д* — $3d_{xy}$-орбиталь

орбитальное квантовое число которых равно трем, называются f-электронами.

На четвертом энергетическом уровне могут находиться *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электроны, которые образуют четыре подуровня; 4*s*, 4*p*, 4*d* и 4*f*.

Магнитное квантовое число m_l. Из решения уравнения Шредингера следует, что электронные облака ориентированы в пространстве. Пространственная ориентация электронных облаков характеризуется магнитным квантовым числом.

Внешнее магнитное или электрическое поле изменяет пространственную ориентацию электронных облаков, поэтому при воздействии магнитного или электрического поля происходит расщепление энергетических подуровней электронов. В магнитном и электрическом полях наблюдается расщепление атомных спектральных линий.

Магнитное квантовое число принимает любое целое числовое значение от $+l$ до $-l$, включая 0. Таким образом, число возможных значений магнитного квантового числа равно $2l + 1$. При значении орбитального квантового числа, равного нулю ($l = 0$), магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ($m_l = 0$) (см. рис. I.3). При значении орбитального квантового числа, равном единице ($l = 1$), магнитное квантовое число имеет три значения: $m_l = 1$, $m_l = 0$ и $m_l = -1$. Три значения магнитного числа характеризуют три состояния *p*-электронов, что соответствует ориентации *p*-облаков в пространстве в трех взаимно перпендикулярных плоскостях по осям координат *x*, *y* и *z* (см. рис. I.4).

При значении орбитального квантового числа, равном двум ($l = 2$), магнитное квантовое число имеет пять значений: $m_l = 2$, $m_l = 1$, $m_l = 0$, $m_l = -2$, $m_l = -1$. Пять значений магнитного квантового числа соответствуют пяти пространственным положениям *d*-электронных облаков (рис. I.5). Орбитальному квантовому числу, равному трем ($l = 3$), соответствует семь значений магнитного числа и семь пространственных положений *f*-облаков.

Атомные орбитали (АО). На основе представлений о квантовых числах можно уточнить определение электронной орбитали в атоме. Совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определенными значениями квантовых чисел *n*, *l* и m_l, называют атомной орбиталью (АО). Условно АО обозначают в виде клетки (энергетической ячейки): ☐. Число АО равно единице на *s*-энергетических подуровнях ☐, трем — на *p*-подуровнях ☐☐☐, пяти — на *d*-подуровнях ☐☐☐☐☐ и семи — на *f*-подуровнях ☐☐☐☐☐☐☐.

Три *p*-орбитали (p_x, p_y, p_z) перпендикулярны друг другу и направлены вдоль трех осей координат: *x*, *y* и *z*. Три *d*-орби-

тали (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) имеют диагональное расположение между осями x, y и z, две остальные ($d_{x^2y^2}$, d_{z^2}) направлены вдоль осей координат.

Изучение атомных спектров показало, что три квантовых числа n, l и m_l не полностью характеризуют поведение электронов в атоме.

Спиновое квантовое число m_s. Электрон, двигаясь в поле ядра атома, кроме орбитального момента импульса обладает также собственным моментом импульса, характеризующим его веретенообразное вращение вокруг собственной оси. Это свойство электрона получило название спина. Величину и ориентацию спина характеризует спиновое квантовое число m_s, которое может принимать значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$. Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением. Поскольку спин — величина векторная, его условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз: ↑ или ↓.

Электроны, имеющие одинаковое направление спина, т. е. либо $m_s = +^1/_2$, либо $m_s = -^1/_2$, называются параллельными, при противоположных направлениях спинов — антипараллельными. Итак, состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l и m_s.

§ 1.4. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Размещение электронов в атомах. Если атом находится в основном (невозбужденном) состоянии, то его электроны занимают самые низкие по энергиям орбитали. Однако энергия орбиталей в многоэлектронных атомах зависит не только от притяжения электронов к ядру, но и отталкивания его от остальных электронов. В многоэлектронном атоме внутренние электронные уровни экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних энергетических уровнях, от действия заряда ядра. Поэтому энергия притяжения электронов внешнего уровня к ядру меньше энергии притяжения электронов внутренних уровней. Взаимное влияние электронов друг на друга вызывает изменение последовательности возрастания энергии орбиталей по сравнению с последовательностью возрастания энергии орбиталей в атоме водорода.

Согласно правилу Клечковского, заполнение энергетических уровней происходит в порядке возрастания суммы чисел $n + l$, а при равных значениях $n + l$ — в порядке возрастания n:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p \text{ и т. д.}$$

Схема относительного расположения энергетических уровней в многоэлектронных атомах приведена на рис. I.6.

Так, значению $n + l = 5$ соответствуют энергетические подуровни $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), $4d$ ($n = 4$, $l = 1$) и $5s$ ($n = 5$, $l = 0$),

т. е. тот порядок, в котором они располагаются на энергетической шкале. Заметим, что орбитали $(n+1)s$, nd и $(n-1)f$ близки по энергии.

Исключения из правила Клечковского наблюдаются для элементов с полностью или наполовину заполненными d- и f-подуровнями. Так, у Cu электронной конфигурации $[Ar]3d^{10}4s^1$ отвечает меньшая энергия, чем конфигурации $[Ar]3d^94s^2$ (символ [Ar] показывает, что строение внутренних электронных уровней такое же, как в аргоне). На $3d$-подуровне находится 10 (во втором случае 9) электронов, а на $4s$-подуровне — один электрон (во втором случае 2). Первая конфигурация отвечает основному состоянию, вторая — возбужденному.

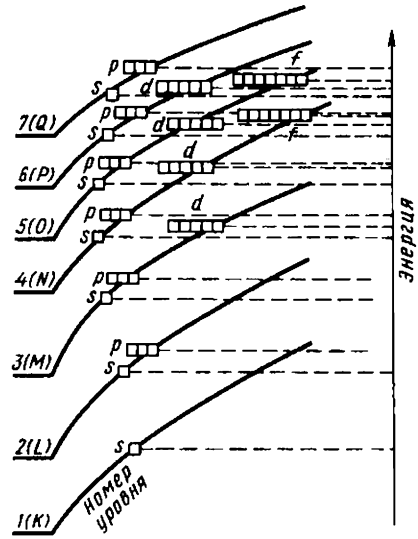
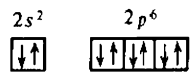


Рис. 1.6. Схема относительного расположения уровней энергии в многоэлектронных атомах

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

Согласно принципу Паули, на одной орбитали, характеризуемой определенными значениями трех квантовых чисел n, l и m_l, могут находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа m_s, а именно $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Действительно, если $n = 1$, то l и m_l могут иметь только нулевые значения. Поэтому электроны с $n = 1$ могут отличаться только значением спинового квантового числа. Следовательно, на первом энергетическом уровне могут находиться только два электрона. Условно электронную конфигурацию этого уровня записывают следующим образом: $1s^2$.

На втором энергетическом уровне электроны занимают два подуровня: s и p. На одной s-орбитали и трех p-орбиталях второго уровня может находиться восемь электронов:



Электроны в подуровне p отличаются значением магнитного квантового числа ($m_l = -1, 0, +1$). На третьем энергетическом уровне кроме s- и p-подуровней имеется d-подуровень ($l = 2$). При этом значения m_l следующие: $-2, -1, 0, +1, +2$. Соответ-

ственно в этих пяти энергетических ячейках может разместиться 10 электронов. На f-подуровне ($l = 3$) при $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ может максимально разместиться 14 электронов и т. д.

Из принципа Паули вытекает следствие: *максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:*

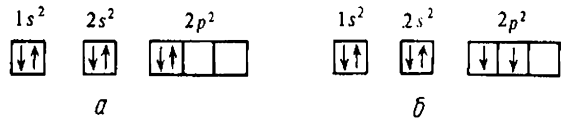
$$x = 2n^2. \qquad (1.9)$$

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

Электронную конфигурацию атома изображают следующим образом: каждому энергетическому уровню соответствует определенное главное квантовое число n, обозначаемое арабской цифрой; за каждой цифрой следует буква, соответствующая энергетическому подуровню и обозначающая орбитальное квантовое число. Верхний индекс у буквы показывает число электронов, находящихся в подуровне. Например, электронную конфигурацию атома натрия отражает следующая формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Эта запись показывает, что $1s$ ($n = 1$, $l = 0$) и $2s$ ($n = 2$, $l = 0$) — подуровни содержат по два электрона; $2p$ ($n = 2$, $l = 1$) — подуровень — 6 электронов и $3s$ ($n = 3$, $l = 0$) — подуровень — один электрон.

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням в атомах, находящихся в основном состоянии, приведено в табл. 1.1.

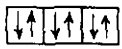
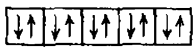
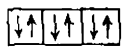
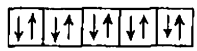
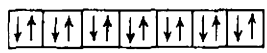
Правило Хунда. При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается правило Хунда: *в данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.* Рассмотрим распределение электронов по энергетическим ячейкам в атоме углерода, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^2$. Согласно принципу Паули, его можно изобразить двояко:



а *б*

В обоих вариантах спиновое число $1s^2$- и $2s^2$-электронов равно нулю (спины электронов антипараллельны в каждой энергетической ячейке). Суммарное спиновое число p-электронов в варианте (а) $\Sigma m_s = +1/2 + (-1/2) = 0$, в варианте (б) $\Sigma m_s = +1/2 + 1/2 = 1$. В соответствии с правилом Хунда реализуется только вариант (б).

ица 1.1. **Распределение электронов по энергетическим уровням**
уровням

Квантовое число n	Энергетический подуровень	Атомные орбитали	Максимальное число электронов на подуровне
1	$1s$ $(l=0)$	 $(m_l=0)$	2
2	$2s$ $(l=0)$	 $(m_l=0)$	2
	$2p$ $(l=1)$	 $(m_l=+1,0,-1)$	6
3	$3s$ $(l=0)$	 $(m_l=0)$	2
	$3p$ $(l=1)$	 $(m_l=+1,0,-1)$	6
	$3d$ $(l=2)$	 $(m_l=+2,+1,0,-1,-2)$	10
4	$4s$ $(l=0)$	 $(m_l=0)$	2
	$4p$ $(l=1)$	 $(m_l=+1,0,-1)$	6
	$4d$ $(l=2)$	 $(m_l=+2,+1,0,-1,-2)$	10
	$4f$ $(l=3)$	 $(m_l=+3,+2,+1,0,-1,-2,-3)$	14

ЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ним из важнейших законов природы является перио
акон. Честь открытия этого закона принадлежит вел
ому химику Дмитрию Ивановичу Менделееву (март 18
Менделеев так сформулировал закон: *свойства пр*

тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Периодический закон был создан на основе анализа макроскопических свойств элементов и их соединений. Менделеев полагал, что периодический закон является отражением глубоких закономерностей строения вещества. Выражением периодического закона служит таблица, наглядно отражающая эти закономерности и получившая название периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

В настоящее время известно несколько сотен вариантов периодической системы элементов, но все они в своей основе содержат предложенные Менделеевым принципы ее построения. Наибольшее распространение получили короткая и длинная формы периодической системы элементов (см. первый и второй форзацы книги).

Развитие науки подтвердило гениальное предвидение Менделеева о том, что периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие. Дальнейшие исследования показали, что свойства элементов зависят прежде всего от заряда атомных ядер. Заряд ядра определяет электронное строение атома, которое раскрывает физический смысл периодического закона.

В 1914 г. английским ученым Г. Мозли был открыт следующий закон: *корень квадратный из волнового числа определенной линии характеристического рентгеновского спектра элемента есть линейная функция заряда ядра, или, что то же, порядкового номера элемента:*

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = A(Z - b), \qquad (I.10)$$

где $\tilde{\nu}$ — волновое число (величина, обратная длине волны); A — коэффициент пропорциональности; Z — порядковый номер элемента; b — константа, зависящая от серии линий в рентгеновском спектре.

Благодаря исследованиям Мозли было доказано, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента. Работы Мозли также подтвердили правильность расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Таким образом, заряд ядра атома или порядковый номер элемента определяют электронное строение атомов и соответственно свойства элементов. Поэтому в настоящее время периодический закон имеет формулировку: *свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента.*

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

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

У элементов второго периода начинается заполнение L-энергетического уровня, или L-слоя. Второй период начинается с Li, в атоме которого имеется три электрона. Два из них находятся в K-слое, как и у атома гелия, третий электрон располагается в L-слое. У элементов второго периода также сначала заполняется s-подуровень, а затем p-подуровень. У последнего элемента этого периода — неона все s- и p-орбитали при $n = 2$ заполнены. Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется s-подуровень, называются *s-элементами*, а p-подуровень — *p-элементами*. Электронное строение атомов благородных газов служит остовом строения атомов последующих элементов.

Третий период начинается с натрия, в атоме которого заполняется M-энергетический уровень, или M-слой. Электронная конфигурация натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ или $[Ne]3s^1$ показывает, что остовом атома натрия служит электронная структура неона. У следующих за натрием элементов происходит заполнение s- и p-орбиталей при $n = 3$. Однако при главном квантовом числе, равном трем, не используются все возможности заполнения вакантных орбиталей. При $n = 3$ пять $3d$-орбиталей ($l = 2$), на каждой из которых может разместиться по два электрона, остаются свободными (10 вакансий). Несмотря на это, у элементов четвертого периода, у калия и кальция, начинает заполняться четвертый энергетический уровень, или N-слой ($n = 4$).

У следующих после кальция десяти элементов, начиная со скандия, происходит формирование $3d$-подуровня. Энергия отталкивания $3d$-электронов меньше энергии их притяжения к ядру в связи с возрастанием его заряда. Поэтому $3d$-подуровень энергетически более выгоден по сравнению с $4p$-подуровнем. У атомов этих десяти элементов — от скандия Sc до цинка Zn — происходит заполнение соседнего с внешним энергетического подуровня.

Элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется d-подуровень, называются *d-элементами*. В каждом большом периоде d-элементы располагаются вслед за s-элементами, которые начинают период. Пятый период также начинается s-элементами — рубидием и стронцием, за ними располагаются 10 элементов, в атомах которых формируется $4d$-подуровень. У атомов последних шести элементов пятого периода, начиная с индия и заканчивая ксеноном, формируется $5p$-подуровень. При этом $4f$-, $5d$- и $5f$-подуровни остаются полностью вакантными, пятый же период полностью завершен. Эта закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

У первых двух элементов шестого периода электроны заполняют s-подуровень шестого энергетического уровня. Далее, как

и во всех больших периодах, начинает заполняться d-подуровень соседнего с внешним, в данном случае пятого уровня. Затем заполнение d-подуровня прерывается и энергетически более выгодным становится заполнение f-подуровня четвертого уровня. А у следующих четырнадцати элементов — лантаноидов — формируется f-подуровень четвертого уровня, или N-слоя. Формирование четвертого энергетического уровня завершается у атома лютеция Lu. После заполнения f-подуровня четвертого уровня у атомов элементов от гафния Hf до ртути Hg продолжает заполняться d-подуровень пятого уровня. И далее следует шесть элементов, в атомах которых заполняется p-подуровень внешнего, т. е. шестого, энергетического уровня.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней и у атомов элементов седьмого периода. У четырнадцати элементов этого периода от тория Th до лоуренсия Lr — актиноидов — формируется f-подуровень пятого уровня.

Элементы, в атомах которых заполняется в последнюю очередь f-подуровень, называются f-элементами. Они располагаются или в семействе лантаноидов (шестой период) или в семействе актиноидов (седьмой период). Оценка электронного строения и важнейших свойств пока неизвестных элементов седьмого периода показывает, что они должны быть аналогами соответствующих элементов шестого периода. Для элементов восьмого периода (состоящего согласно теории из 50 элементов) предполагается сложный характер изменения химических свойств по мере роста порядкового номера, который связан с нарушением последовательности заполнения энергетических подуровней в атомах.

Группы делятся на подгруппы — главную и побочную. К главным подгруппам принадлежат элементы, для атомов которых n равно номеру периода, а l равно нулю или единице, т. е. элементы, в атомах которых происходит заполнение энергетического уровня с данным n. К побочным подгруппам принадлежат элементы, в атомах которых происходит заполнение подуровней, оставшихся незавершенными. Для элементов побочных подгрупп n заполняемого уровня меньше номера периода, а l равно двум или трем.

Первый, второй и третий периоды периодической системы содержат элементы только главных подгрупп. С максимальным числом электронов, находящихся на s-, p- и d-подуровнях, связано число элементов в каждом периоде (кроме первого), а именно 8 элементов главных подгрупп, а в больших периодах — еще и по 10 элементов побочных подгрупп. Электронная структура атомов однозначно определяется зарядом ядра. По мере роста заряда происходит закономерная периодическая повторяемость электронных структур атомов, а следовательно, и повторяемость свойств элементов.

§ 1.6 ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химические свойства элементов проявляются при взаимодействии их атомов. Периодическая система элементов отражает закономерное изменение этих свойств.

Типы конфигураций внешних энергетических уровней атомов определяют основные особенности химического поведения элементов. Эти особенности являются специфическими для элементов главных подгрупп (*s*- и *p*-элементы), побочных подгрупп (*d*-элементы) и *f*-элементов (лантаноиды и актиноиды).

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

Поскольку у элементов главных подгрупп происходит заполнение внешних энергетических уровней (с n, равным номеру периода), свойства элементов заметно меняются по мере роста порядкового номера Z. Так, во втором периоде Li (конфигурация $2s^1$) — химически активный металл, легко теряющий электрон, Be ($2s^2$) — также металл, но менее активный. Металлический характер следующего элемента B ($2s^22p^1$) выражен слабо, все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение $2p$-подуровня, являются уже неметаллами. Восьмиэлектронная конфигурация внешнего энергетического уровня Ne ($2s^22p^6$) чрезвычайно прочна, поэтому неон — благородный газ.

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

Специфика *p*-элементов четвертого — шестого периодов связана также с тем, что они отделены от *s*-элементов совокупностями элементов, в атомах которых происходит заполнение предшествующих энергетических уровней.

У *d*-элементов побочных подгрупп достраиваются незавершенные уровни, главное квантовое число электронов которых n на единицу меньше номера периода. Конфигурация внешних энергетических уровней *d*-элементов, как правило, ns^2. Все *d*-элементы — металлы.

Экспериментальными исследованиями была установлена за-

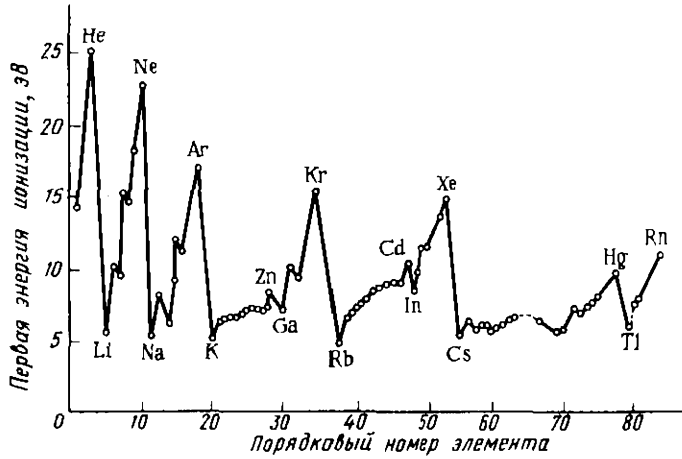


Рис. 1.7. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента Z

висимость химических и физических свойств элементов от их положения в периодической системе.

Энергия ионизации. Важнейшей характеристикой элемента, непосредственно связанной с электронной структурой атома, является энергия ионизации.

Энергией ионизации I называется энергия, которую необходимо затратить для отрыва и удаления электрона от атома, иона или молекулы. Энергия ионизции выражается в джоулях или электронвольтах, эВ (1 эВ=1,6·10^{-19} Дж). Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атома. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атома. Атомы, теряя электроны, превращаются в положительно заряженные ионы. Для данного атома или иона энергия, необходимая для отрыва и удаления первого электрона, называется первой энергией ионизации I_1, второго — второй энергией ионизации I_2 и т. д.

Энергия ионизации увеличивается в следующем порядке: $I_1<I_2<I_3<\ldots<I_n$, так как удаление электрона от электронейтрального атома происходит легче, чем от иона. На рис. 1.7 представлена зависимость I_1 от порядкового номера элемента Z. Резкие максимумы соответствуют атомам благородных газов, которые обладают наиболее устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6. Минимумы кривой характерны для щелочных металлов, атомы которых, отдавая свой единственный s-электрон внешнего уровня, приобретают конфигурацию атома предшествующего благородного газа. Таким образом, периоды на кривой рис. 1.7 полностью соответствуют периодам системы Менделеева. В пределах одного периода I_1 изменяется не монотонно. На кривой наблюдаются вторичные менее резкие максимумы, соответствую-

щие заполнению *s*-подуровня у элементов II группы Be, Mg, Zn, Cd и Hg. У следующих за ними элементов III группы B, Al, Ga, In, Tl появление первого *p*-электрона снова снижает энергию ионизации. Следующие максимумы на кривой отвечают элементам V группы N, P, As, что соответствует энергетически выгодному половинному заполнению *p*-подуровня. У расположенных за ними элементов VI группы O, S, Se энергия ионизации снова снижается.

Во II группе периодической системы резкие вторичные максимумы, соответствующие Zn, Cd и Hg, объясняются влиянием застроенного *d*-подуровня. В пределах одной группы с увеличением Z значения I обычно убывают, что связано с увеличением расстояния внешнего электронного уровня от ядра.

Сродство к электрону. *Сродством к электрону называется энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу.* Она выражается в тех же единицах, что и энергия ионизации.

Атомы элементов-окислителей, принимая электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы. Энергия сродства к электрону атомов (как и энергия ионизации) закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов элементов. В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают. В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Галогены отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону. Для решения вопроса о том, какой из атомов легче отдает или присоединяет электрон, учитывают оба показателя: энергию ионизации и сродство к электрону. Согласно Малликену, полусумма энергии ионизации и сродства к электрону называется электроотрицательностью (ЭО).

Учитывая сложность определения величины сродства к электрону, американский ученый Полинг предложил термохимическую систему, согласно которой электроотрицательности атомов A и B определяют исходя из энергий связей A—B, A—A и B—B. Шкала электроотрицательностей атомов по Полингу приведена на с. 28.

Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов одной и той же группы периодической системы Менделеева.

Размеры атомов и ионов (радиусы атомов и ионов). Атомы и ионы не имеют строго определенных границ вследствие волновой природы электронов. Поэтому определяют условные радиусы атомов и ионов, связанных друг с другом химической связью в

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

кристаллах. На рис. 1.8 представлена кривая, выражающая периодическую зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента Z.

Радиусы атомов металлов в периодах с ростом порядкового номера элемента уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение им электронов. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, у которых происхо-

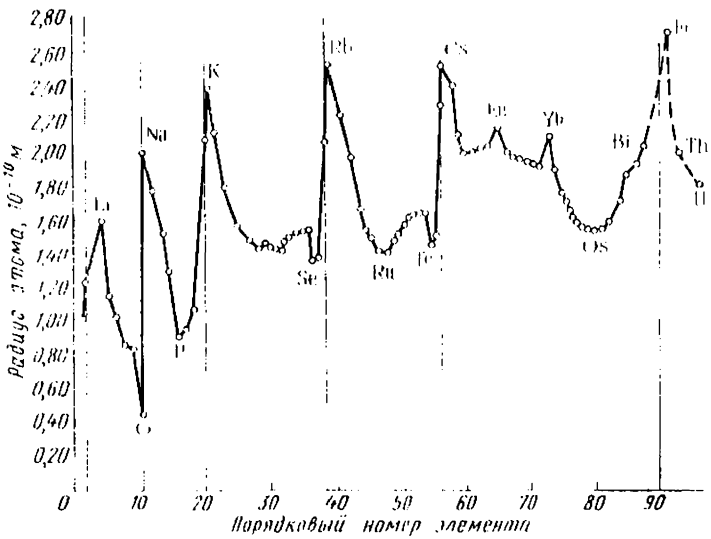


Рис. 1.8. Зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента Z

дит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших периодах у *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. В пределах каждой подгруппы элементов, как правило, радиусы атомов увеличиваются сверху вниз, так как возрастает число энергетических уровней.

Радиусы ионов отличаются от радиусов атомов, так как они или лишились нескольких электронов, или присоединили последние. Поэтому радиусы положительно заряженных ионов меньше, а радиусы отрицательно заряженных ионов больше радиусов соответствующих атомов. Радиусы ионов также находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента. Например, в пределах одной группы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением номера элемента (заряда ядра).

Значение периодического закона. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона имеет огромное значение для развития химии. Периодический закон обобщил большое число природных закономерностей, он явился научной основой химии. Прежде всего удалось систематизировать богатейший, но разрозненный материал, накопленный к тому времени поколениями химиков, по свойствам элементов и их соединений, уточнить многие понятия, например понятия «химический элемент» и «простое вещество». К моменту открытия периодического закона были известны 63 элемента. Менделеев предсказал существование многих не известных к тому времени элементов; скандия (экабор), галлия (экаалюминий) и германия (экасицилий).

В отличие от своих предшественников, пытавшихся дать ту или иную систематику элементов, Менделеев был убежден, что им открыт закон природы и, основываясь на нем, он подошел к оценке имевшихся экспериментальных данных, далеко не все из которых казались достоверными. В ряде случаев, основываясь на периодическом законе, им были изменены принятые в то время атомные массы элементов (Zn, La, I, Er, Ce, Th, U), которые ранее были определены на основе ошибочных представлений о валентности элементов и составе соединений. Например, высшему оксиду урана приписывался состав U_2O_3 вместо UO_3 и т. д.

В некоторых случаях Д. И. Менделеев расположил элементы в соответствии с закономерным изменением свойств, предполагая возможную неточность значений их атомных масс (Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co). Этим была поставлена задача уточнения атомных масс указанных элементов, и для некоторых из них атомные массы были исправлены. Первоначально казалось, что открытие благородных газов нарушит периодичность изменения свойств элементов, однако затем были открыты остальные благородные газы, которые хорошо вписались в периодическую систему.

Предсказания ученого блестяще оправдались. С тех пор периодический закон и периодическая система элементов

Д. И. Менделеева служат научной базой прогнозирования в химии. С момента опубликования периодической системы элементов в ней появилось более 40 новых элементов. На основе периодического закона были получены искусственным путем трансурановые элементы, в том числе № 101, названный менделевием. Периодический закон позволил предсказать свойства не открытых еще элементов, например 117, 118, 119 и 120.

Периодический закон сыграл решающую роль в выяснении сложной структуры атома. С помощью периодической системы элементов удается определять физико-химические константы химических соединений на основе сопоставления известных величин. Периодический закон — фундамент химии, в первую очередь неорганической; он помогает решению задач синтеза веществ с заданными свойствами; разработке новых материалов, в частности полупроводниковых; подбору специфических катализаторов для различных химических процессов и т. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите полные электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 25. Назовите формирующие электроны этих атомов.

2. Напишите электронные формулы атомов кремния и титана. К какой группе элементов (по формирующим электронам) относится каждый из этих элементов?

3. Напишите полные электронные формулы атомов железа и фосфора. Назовите формирующие электроны этих атомов.

4. Напишите электронные формулы хрома и селена. Являются ли они аналогами?

5. Какое максимальное число электронов может находиться на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-энергетических подуровнях атомов?

6. Укажите полное число электронов в атоме, характеризуемом следующими квантовыми числами: а) $n = 3$, $l = 2$; б) $n = 4$, $l = 3$; в) $n = 5$, $l = 4$.

7. Назовите возможные значения всех квантовых чисел для каждого из четырех электронов бериллия.

8. Укажите, какой из атомов в каждой приведенной ниже паре имеет бо́льшие размеры, энергию ионизации и электроотрицательность: а) S, Cl; б) B, Al; в) Y, Sr; г) Ga, Ge.

9. Сколько неспаренных электронов имеет атом каждого из следующих элементов: Si, Mg, Fe, Tl?

10. Напишите электронные формулы атомов фосфора и ванадия. К какой группе элементов (по формирующим электронам) относится каждый из этих элементов?

11. Напишите электронные формулы атомов хлора и марганца и ионов Cl^- и Mn^{2+}.

12. Напишите электронные формулы атомов серы, ионов S^{2-} и S^{2+}.

13. Напишите электронные формулы атомов железа, ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

14. Какова электронная формула атома кислорода? Сколько электронных пар и неспаренных электронов у атома кислорода и какие атомные орбитали они занимают?

15. Напишите полные электронные формулы атомов алюминия и скандия и ионов Al^{3+}, Sc^{2+} и Sc^{3+}.

16. Напишите электронные формулы атомов индия, лантана и церия. Являются ли они аналогами?

17. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 18, 19, 21. Являются ли они аналогами?

18. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 1, 48, 80. Являются ли они аналогами?

19. Назовите элементы, соответствующие следующим характеристикам: а) щелочной металл с валентным электроном на орбитали 5*s*; б) неметаллы с валентными электронами на орбитали 3*p*.

20. Составьте электронные формулы атомов азота и серы. Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов?

21. Напишите электронные формулы атомов марганца и мышьяка. Какое правило используют для определения числа неспаренных электронов у каждого из этих атомов?

22. Составьте электронные формулы атомов скандия и галлия. Являются ли они аналогами?

23. Найдите в периодической системе элементы, электронная формула которых $(n-1)d^5ns^2$. Напишите их химические символы и полную электронную формулу атома одного из этих элементов.

24. Найдите в периодической системе элементы, электронная формула которых np^3. Напишите их химические символы и полную электронную формулу атома одного из этих элементов.

25. Найдите в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами третьего квантового уровня. Напишите полную электронную формулу атома этого элемента.

26. Напишите электронную формулу атома кобальта и иона Co^{2+}.

27. Напишите электронную формулу атома хрома и иона Cr^{3+}.

28. Найдите в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами второго энергетического уровня. Напишите электронную формулу атома этого элемента.

29. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе $l = 0$; 1; 2 и 3? Какие элементы в периодической системе называются *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами? Приведите примеры.

30. Какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_l и m_s? Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

Глава II

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учение о химической связи относится к важнейшим проблемам современной химии. Знание природы взаимодействия атомов в веществе позволяет понять причины многообразия химических соединений, строение и механизм их образования. Основополагающий вклад в учение о строении химических соединений внес русский химик А. М. Бутлеров. Согласно теории Бутлерова, свойства химических соединений определяются природой атомов, их количеством и строением. Теория Бутлерова получила дальнейшее подтверждение и развитие и является одним из фундаментальных законов современной химии. Строение химических соединений в основном определяется природой химической связи.

§ II.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Химическая связь возникает при взаимодействии атомов, обусловливающем образование химически устойчивой двух- или многоатомной системы (молекулы, кристалла и др.).



Рис. II.1. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Рассмотрим образование химической связи на примере взаимодействия атомов водорода. Атом водорода состоит из ядра и электрона. Электронное облако атома водорода имеет сферическую симметрию. При сближении двух атомов водорода их электронные облака перекрываются (рис. II.1). Такое перекрывание возможно лишь тогда, когда электроны имеют антипараллельные спины. В области перекрывания облаков повышается электронная плотность. Вследствие повышения электронной плотности возрастают силы притяжения между атомами. Возникает система, в которой два ядра взаимодействуют с двумя электронами. В этой системе электронная плотность максимальна в области, лежащей между двумя ядрами. Взаимодействие двух ядер с двумя электронами приводит к выделению энергии, поэтому общая энергия системы понижается и система становится более устойчивой. Система имеет минимальную энергию при некотором расстоянии между атомами, при дальнейшем сближении атомов энергия системы снова возрастает вследствие увеличения сил отталкивания между ядрами.

Энергия связи. Химическая связь возникает лишь в том случае, если полная энергия взаимодействующих атомов уменьшается, следовательно, при образовании химической связи всегда выделяется энергия. Количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи, называется энергией связи. Эта величина является важнейшей характеристикой прочности связи, ее выражают в килоджоулях на 1 моль образующегося вещества. Энергию связи определяют, сравнивая с состоянием, предшествовавшем образованию связи. Например, энергия связи хлорида водорода, равная 431,8 кДж/моль, показывает, что по сравнению с основным состоянием водорода $1s^1$ и основным состоянием хлора $1s^22s^22p^63s^23p^5$, сумма энергий которых принята за исходный уровень, при образовании HCl выделилась энергия в количестве 432 кДж/моль.

Для трех- и многоатомных молекул с одинаковым типом связи рассчитывают среднюю энергию связи. Среднюю энергию связи определяют делением энергии образования молекулы из атомов на число связей. Например, энергия образования молекулы аммиака NH_3 при 298 К равна 1170 кДж/моль. Соответственно средняя энергия связи N—H равна 1170/3 = = 390 кДж/моль. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Например, связь H—Cl более прочная, чем связь H—Br, но менее прочная, чем связь H—F (табл. II.1).

Важнейшими геометрическими характеристиками химической связи являются длина, углы между связями в молекулах, кристаллах и т. п.

Длиной химической связи называют расстояние

Таблица II.1. **Энергия некоторых связей**

Связь	E, кДж/моль	Связь	E, кДж/моль	Связь	E, кДж/моль
H—H	436	H—F	536	F—F	159
H—C	415	H—Cl	432	Cl—Cl	243
H—N	390	H—Br	360	Br—Br	193
H—O	468	H—I	299	I—I	151

между ядрами атомов в молекуле. Ее определяют экспериментально с помощью молекулярной спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и др. Длины связей обусловлены размером реагирующих атомов и степенью перекрывания их электронных облаков. Например, длины связей в молекулах HX равны:

Молекула . . .	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

т. е. по мере увеличения атомного номера и соответственно размера атома галогена длина его химической связи с водородом возрастает.

Различают три основных вида химической связи: металлическую, ковалентную и ионную. Металлическая связь возникает в кристаллах металлов (см. § III.3).

Ковалентная связь. Химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами, называется ковалентной связью. Ковалентная связь является универсальным типом химической связи. Идея об образовании химической связи с помощью пары электронов, принадлежащих обоим соединяющимся атомам, была высказана в 1916 г. американским физико-химиком Дж. Льюисом. Идея Льюиса в дальнейшем была использована при разработке теории ковалентной связи.

Ковалентная связь существует между атомами как в молекулах, так и в кристаллах. Она возникает как между одинаковыми атомами (например, в молекулах H_2, Cl_2, в кристалле алмаза), так и между разными атомами (например, в молекулах H_2O и NH_3, в кристаллах SiC). Почти все связи в молекулах органических соединений являются ковалентными (C—C, C—H, C—N и др.). Характерными особенностями ковалентной связи являются ее насыщаемость и направленность. Насыщаемость ковалентных связей обусловлена тем, что в химическом взаимодействии участвуют электроны только внешних энергетических уровней, т. е. ограниченное число электронов.

Электронные облака атомов имеют определенную пространственную ориентацию. Соответственно и область перекрывания электронных облаков находится в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Поэтому ковалентная связь обладает направленностью. Характер распределения электронной плотности при образовании связи зависит от вида взаимодействующих атомов.

Полярность связи. В гомоядерных двухатомных молекулах (т. е. в молекулах, содержащих ядра атомов одного и того же элемента) одна или несколько пар электронов в равной мере принадлежат обоим атомам. При образовании молекул H_2, Cl_2, F_2, O_2 и т. п. каждое ядро атома с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов. Такая связь называется неполярной ковалентной связью.

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

Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность отрицательного заряда у одного из атомов будет выше, чем у другого. Поэтому один из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, другой — избыточный положительный заряд. Эти заряды называют эффективными зарядами атомов в молекуле. Например, эффективные заряды атомов в молекуле HCl равны +0,17 и —0,17, т. е. $H^{+0,17}—Cl^{-0,17}$, а в соединении LiF +0,9 и —0,9, т. е. $Li^{+0,9}—F^{-0,9}$. Количественной мерой полярности химической связи является электрический момент диполя связи $p_{св}$. Электрическим моментом диполя связи называется произведение эффективного заряда δ на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов l:

$$p_{св} = \delta l. \qquad \text{(II.1)}$$

Ионная связь. Немецкий ученый В. Коссель (1916) выдвинул идею о том, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны. Электростатическое взаимодействие образующихся при этом ионов приводит к образованию химического соединения. На основе идей Косселя сформировались представления об ионной связи.

Ионная связь осуществляется в результате образования и электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Ионная связь может возникать лишь при больших различиях в значениях электроотрицательностей атомов. Например, ионная связь возникает между цезием и фтором, разница ЭО у которых составляет более трех единиц. К типичным соединениям с ионной связью относят галогениды щелочных металлов, например CsF, CsCl, NaCl.

Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то в отличие от ковалентной ионная связь не обладает

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

Ионную связь можно рассматривать как предельную полярную химическую связь, для которой эффективный заряд атома близок к единице. В то же время для неполярной ковалентной связи эффективный заряд атомов равен нулю. Химическая связь большинства соединений является полярной, т. е. имеет промежуточный характер между неполярной ковалентной и ионной связями. Можно сказать, что такая ковалентная связь имеет частично ионный характер. Долю ионного характера связи называют *степенью ионности*, которая количественно характеризуется эффективными зарядами атомов в молекуле. Например, степень ионности молекул HCl и LiF равна 0,17 и 0,9 соответственно. Поэтому указанным соединениям присущи и ковалентная и ионная связи. Степень ионности связи возрастает с увеличением разности электроотрицательности образующих ее атомов (рис. II.2).

Таким образом, природа химической связи едина и существующее различие между видами связей имеет количественный характер. Для понимания структуры и свойств молекул необходимо знать пространственное распределение электронной плотности в поле ядер атомов, а для этого необходимо решить уравнение Шредингера. Однако точное решение этого уравнения известно лишь для атома водорода и водородоподобных частиц (H_2^+, He^+, Li^{2+}). Для более сложных систем применяют приближенные методы описания химической связи. Наиболее широко используют метод валентных связей (ВС), метод молекулярных орбиталей (МО) и теорию кристаллического поля, которая нашла наибольшее применение для описания комплексных соединений (см. гл. X).

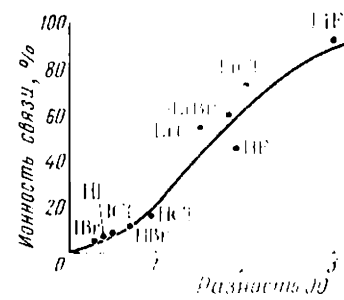


Рис. II.2. Зависимость степени ионности связи от разности ЭО двух атомов (по Полингу)

Метод валентных связей. В методе ВС предполагается, что химическая связь образуется двумя неспаренными электронами с антипараллельными спинами. При этом происходит обобществление электронов, т. е. образуется электронная пара, принадлежащая двум атомам.

В 1927 г. немецкие ученые У. Гейтлер и Ф. Лондон провели квантово-механический расчет взаимодействия атомов водорода при образовании молекулы H_2. В результате приближенного решения уравнения Шредингера они вывели зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между ядрами атомов водорода (рис. II.3). При сближении двух атомов электроны с антипараллельными спинами притягиваются одновременно двумя протонами, поэтому потенциальная энергия системы уменьшается (кривая *1*). При сближении двух атомов действуют не только силы притяжения, но и силы отталкивания. Два электрона отталкиваются друг от друга, то же наблюдается и для двух протонов. Силы отталкивания начинают преобладать при очень малых расстояниях между атомами. При некотором расстоянии между ядрами r_0 энергия системы минимальна. Система становится наиболее устойчивой, возникает химическая связь и образуется молекула водорода. Например, в молекуле водорода $r_0 = 0{,}074$ нм. При сближении атомов, у электронов которых спины параллельны, наблюдается только их отталкивание, и энергия системы возрастает (кривая *2*). Квантово-механические расчеты показывают, что электронная плотность в системе при взаимодействии двух атомов водорода, имеющих антипараллельные спины электронов, максимальна в области, лежащей между ядрами.

В то же время электронная плотность в области между ядрами двух атомов с параллельными спинами электронов минимальна.

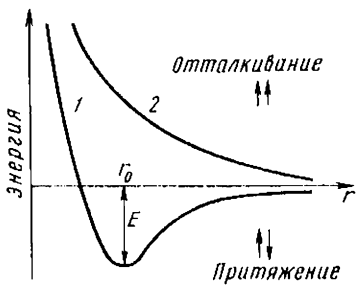


Рис. II.3. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ядрами:

1 — антипараллельные спины электронов; *2* — параллельные спины электронов

Механизм образования химической связи, разработанный для молекулы водорода, позднее был распространен и на другие молекулы. Рассмотрим образование химической связи в двухатомных молекулах элементов первого и второго периодов периодической системы элементов Менделеева, пользуясь методом ВС. Электронные конфигурации элементов первого и второго периодов приведены в табл. II.2. Напомним, что существует только одна *s*-орбиталь, в то время как *p*-орбиталей имеется три. Каждая орбиталь может содержать два элек-

Таблица II.2. **Электронные конфигурации элементов первого и второго периодов и строение двухатомных молекул согласно методу ВС**

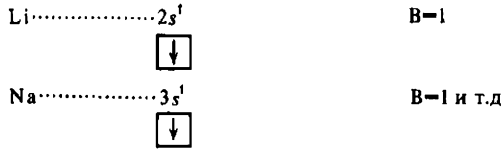
Элемент	Порядковый номер	Электронная конфигурация	Заселенность орбиталей					Неспаренные электроны	Связь в молекуле
			s	s	p_x	p_y	p_z		
Водород	1	$1s$	↓					1(1s)	H—H
Гелий	2	$1s^2$	↓↑					Нет	Молекула не образуется
Литий	3	$1s^22s$	↓↑	↓				1(2s)	Li—Li
Бериллий	4	$1s^22s^2$	↓↑	↓↑				Нет	Молекула не образуется
Бор	5	$1s^22s^22p$	↓↑	↓↑	↓			1(2p)	B—B
Углерод	6	$1s^22s^22p^2$	↓↑	↓↑	↓	↓		2(2p)	C═C
Азот	7	$1s^22s^22p^3$	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3(2p)	N≡N
Кислород	8	$1s^22s^22p^4$	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	2(2p)	O═O
Фтор	9	$1s^22s^22p^5$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	1(2p)	F—F
Неон	10	$1s^22s^22p^6$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	Нет	Молекула не образуется

трона с антипараллельными спинами. Значит, наибольшее число неспаренных электронов в p-подуровне равно трем, как, например, у атома азота, электронная конфигурация которого $1s^22s^22p^3$.

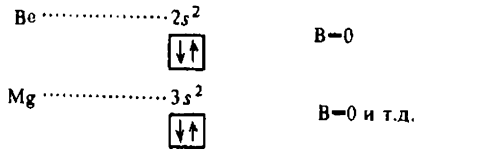
Поэтому при образовании молекулы азота обобществляются три пары электронов (тройная связь N≡N). Атом кислорода, электронная конфигурация которого $1s^22s^22p^4$, должен иметь два спаренных электрона на одной из трех $2p$-орбиталей. Таким образом, он обладает лишь двумя неспаренными электронами, которые участвуют в образовании химической связи. Вследствие этого в молекуле кислорода общими являются две пары электронов (двойная связь O═O).

Валентность. В учении о химической связи широко используют очень важное понятие о валентности элементов. Способность атома к образованию химических связей называют валентностью элемента. Количественной мерой валентности принято считать число разных атомов в молекуле, с которыми данный атом образует связи. Согласно обменному механизму метода ВС, валентность элементов определяется числом содержащихся в атоме неспаренных электронов. Для s- и p-электронов — это электроны внешнего уровня, для d-элементов — внешнего и предвнешнего уровней.

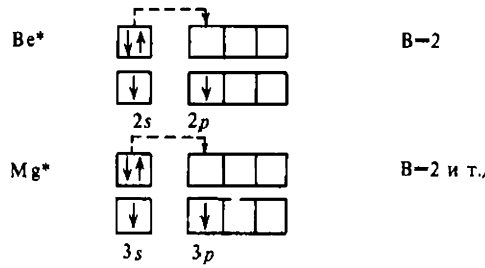
Спаренные (расположенные по два на атомных орбиталях) электроны при возбуждении могут разъединяться при наличии свободных ячеек того же уровня (разъединение электронов в какой-либо иной уровень невозможно). Например, валентность (В) элементов главной подгруппы I группы равна единице, так как на внешнем уровне атомы этих элементов имеют один электрон:



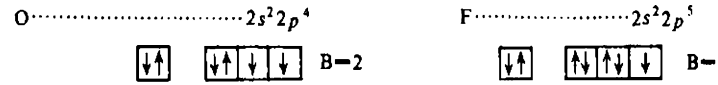
Валентность элементов главной подгруппы II группы в основном (невозбужденном) состоянии равна нулю, так как на внешнем уровне нет неспаренных электронов:



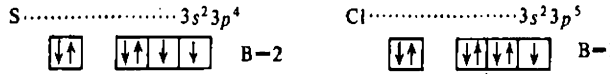
При возбуждении этих атомов спаренные *s*-электроны разъединяются в свободные ячейки *p*-подуровня этого же уровня и валентность становится равной двум (возбужденный атом отмечен звездочкой):



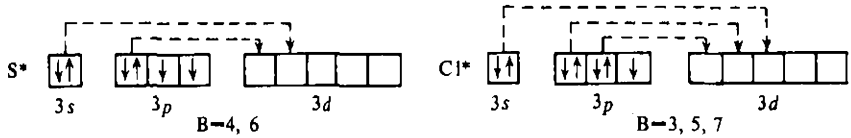
Кислород и фтор во всех соединениях проявляют постоянную валентность, равную двум для кислорода и единице для фтора. Валентные электроны этих элементов находятся на втором энергетическом уровне, где нет более свободных ячеек:



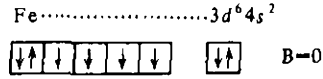
В то же время сера — аналог кислорода — проявляет переменную валентность 2, 4, 6; хлор — аналог фтора — проявляет валентность 1, 3, 5, 7. Это объясняется наличием свободных *d*-ячеек на третьем энергетическом уровне:



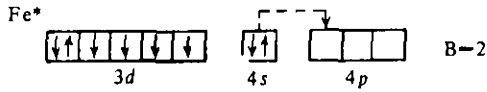
При возбуждении



Для большинства *d*-элементов валентность в невозбужденном состоянии равна нулю, так как на внешнем уровне нет неспаренных электронов. Например, для железа



При возбуждении атома железа *s*-электроны разъединяются и переходят на свободный *p*-подуровень четвертого уровня, валентность становится равной двум:

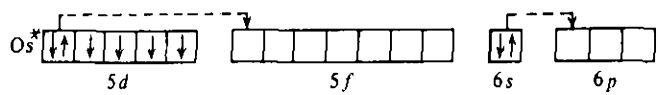


Кроме электронов внешнего уровня валентными могут быть неспаренные *d*-электроны предвнешнего уровня, и валентность атома железа с учетом *d*-электронов может быть равна 3, 4, 5 и максимально 6.

Осмий — аналог железа — может проявлять максимальную валентность, равную восьми:

$$Os \ldots\ldots\ldots 5d^6 6s^2 .$$

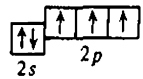
При возбуждении атома осмия *s*-электроны разъединяются и переходят на свободный *p*-подуровень шестого уровня, валентность становится равной двум. Неспаренные *d*-электроны увеличивают ее до шести. Кроме того, спаренные *d*-электроны имеют возможность разъединяться и переходить на свободный *f*-подуровень пятого уровня, тогда максимальная валентность атома осмия становится равной восьми:



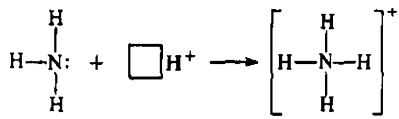
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Рассмотренный механизм возникновения ковалентных связей путем обобществления неспаренных электронов двух атомов получил название обменного механизма. Образование ковалентной связи может происходить также при взаимодействии одного атома или иона с заполненной атомной орбиталью с другим атомом или ионом, имеющим вакантную (свободную) атомную орбиталь. Такой механизм образования

ковалентной связи называется донорно-акцепторным. Атом или ион, поставляющий пару электронов, называют донором, а атом или ион, к которому эта пара электронов перемещается, — акцептором. Согласно методу ВС, ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму возникает при перекрывании вакантной орбитали акцептора с заполненными орбиталями донора или донорной группы. Поэтому донорная группа должна содержать по меньшей мере одну неподеленную пару электронов.

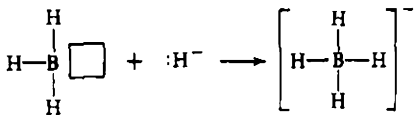
Рассмотрим образование химической связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:



В молекуле аммиака неспаренные $2p$-электроны атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода. У атома азота остается неподеленная пара электронов $2s^2$, т. е. два электрона с антипараллельными спинами на одной атомной орбитали. Атомная орбиталь иона водорода не содержит электронов (вакантная орбиталь). При сближении молекулы аммиака и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподеленная пара электронов становится общей для атомов азота и водорода, возникает химическая связь по донорно-акцепторному механизму. Атом азота молекулы аммиака является донором, а ион водорода — акцептором. Обозначив неподеленную пару электронов двумя точками, вакантную орбиталь квадратом, а связи черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



Образование химических связей по донорно-акцепторному механизму — весьма распространенное явление при химических реакциях. Рассмотрим еще пример образования такой связи при взаимодействии молекулы BH_3 с гидрид-ионом H^-. В молекуле BH_3 имеется вакантная p-орбиталь, а у гидрид-иона — неподеленная пара электронов, поэтому молекула BH_3 служит акцептором, а ион H^- — донором. Схему образования химической связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии молекулы BH_3 с ионом H^- можно записать в виде



Соответственно валентность элементов согласно методу ВС определяется как числом неспаренных электронов у атома (обменный механизм), так и числом связей, которые атом образует по донорно-акцепторному механизму. В рассмотренных выше примерах атомы азота и бора в ионах NH_4^+ и BH_4^- имеют валентность, равную четырем.

§ II.3. НАПРАВЛЕННОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Наиболее прочные химические связи возникают в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей. Поскольку атомные орбитали имеют определенную форму, их максимальное перекрывание возможно при определенной пространственной ориентации. Поэтому ковалентная связь характеризуется направленностью.

σ-, π- и δ-Связи. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ-, π- и δ-связи.

σ-Связь возникает при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (рис. II.4). Простейший случай σ-связи наблюдается у молекулы H_2, образующейся за счет перекрывания *s*-орбиталей атомов водорода (рис. II.4, *а*). Вследствие сферической формы *s*-орбиталей два *s*-электрона могут образовывать только такую связь, при которой перекрывание атомных орбиталей происходит вдоль оси, соединяющей ядра атомов. σ-Связь может возникнуть также при перекрывании *s*- и *p*-орбиталей (рис. II.4, *б*), двух *p*-орбиталей (рис. II,4, *в*), двух *d*-орбиталей (рис. II.4, *г*) *d*- и *s*-орбиталей и *d*- и *p*-орбиталей. σ-Связь возникает, если атомные *p*- и *d*-орбитали ориентированы вдоль оси связи.

π-Связь осуществляется при перекрывании атомных орбиталей по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов. При взаимодействии двух *p*-орбиталей (рис. II.5, *а*), расположенных перпендикулярно оси, соединяющей ядра атомов, возникают две облас-

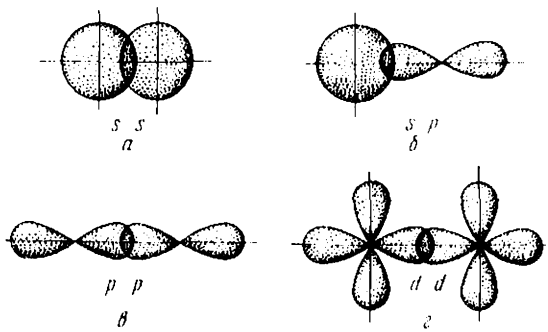


Рис. II.4. Перекрывание различных электронных облаков при образовании σ-связи

ти перекрывания. Соответственно π-связь характеризуется двумя областями перекрывания, расположенными по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов. π-Связь также может образоваться при перекрывании *p*- и *d*-орбиталей (рис. II.5, *б*) или двух *d*-орбиталей (рис. II.5, *в*).

δ-Связь возникает при перекрывании двух *d*-орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях (рис. II.6). Таким образом, *s*-электроны могут участвовать лишь в образовании σ-связи, *p*-электроны — в образовании σ- и π-связей, а *d*-электроны — как в образовании σ- и π-связей, так и δ-связей. Еще более разнообразны способы взаимодействия *f*-электронов.

π- и δ-Связи налагаются на σ-связи, вследствие чего образуются двойные и тройные связи. Например, между атомами углерода в молекуле этилена образуются одна σ- и одна π-связи. Соответственно связь между атомами углерода является двойной: $H_2C{=}CH_2$. Двойные связи также возникают при образовании молекул CO_2 ($O{=}C{=}O$), некоторых кислот и т. п.

Между атомами углерода в молекуле ацетилена имеется одна σ-связь и две π-связи, соответственно связь между атомами углерода является тройной, $HC{\equiv}CH$. Тройная связь также возникает при образовании молекулы азота $N{\equiv}N$. Число связей, образующихся между атомами, называется кратностью (порядком) связи. С увеличением кратности (порядка) связи изменяется длина связи и ее энергия. На рис. II.7 приведена зависимость между энергией и кратностью связи, которая имеет нелинейный характер. Энергия двойной связи не увеличивается в два раза, а энергия тройной связи не увеличивается в три раза по сравнению с энергией одинарной связи. Это обусловлено разницей в энергии σ- и π-связей. Так, например, для связей углерод — углерод энергия σ-связи меньше энергии π-связи; для связей азот — азот — обратное соотношение.

Гибридизация атомных орбиталей. Часто в образовании нескольких химических связей участвуют различные атомные орбитали одного и того же атома. Например, в молекуле метана четыре химические связи образованы путем перекрывания трех *p*- и одной *s*-орбитали атома углерода с четырьмя *s*-орбиталями атомов водорода. Так как энергия и форма *s*- и *p*-орбиталей различны, то можно было бы ожидать, что одна из четырех свя-

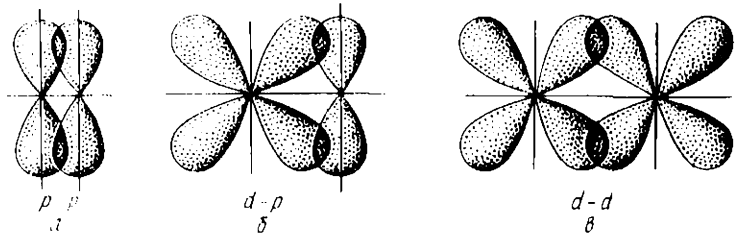


Рис. II.5. Перекрывание электронных облаков при образовании π-связи

зей в молекуле метана будет отличаться от других связей по прочности и по характеру направленности. Однако эксперименты показали, что все четыре связи в молекуле метана равноценны. Этот и другие подобные факты удалось объяснить с помощью теории гибридизации атомных орбиталей.

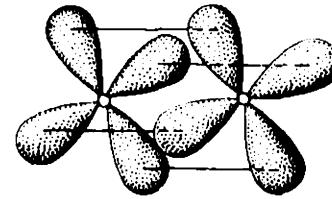


Рис. II.6. Перекрывание электронных облаков при образовании δ-связи

Согласно этой теории, при образовании молекул происходит изменение формы и энергии атомных орбиталей. Вместо неравноценных, например *s*- и *p*-орбиталей, образуются равноценные гибридные орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму, т. е. происходит гибридизация (смешение) атомных орбиталей. При образовании химических связей с участием гибридных орбиталей выделяется больше энергии, чем при образовании связей с участием отдельных *s*- и *p*-орбиталей, поэтому гибридизация атомных орбиталей приводит к большему понижению энергии системы и соответственно повышению устойчивости молекулы. На рис. II.8 представлена форма гибридной орбитали, возникающей при комбинации атомных *s*- и *p*-орбиталей.

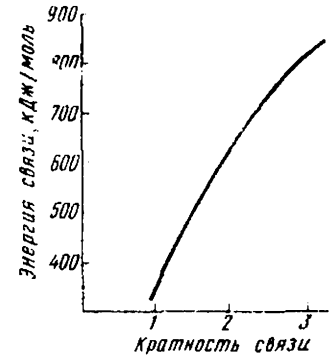


Рис. II.7. Влияние кратности связи углерод — углерод на ее энергию

Гибридная *s* — *p*-орбиталь больше вытянута в одну сторону от ядра, чем в другую. Электронная плотность в области перекрывания гибридного электронного облака будет больше электронной плотности в области перекрывания только *s*- или *p*-орбиталей. Поэтому связь, образованная электронами гибридной орбитали, характеризуется большей прочностью, чем связь, образованная электронами *s*- или *p*-орбитали.

Гибридизация атомных орбиталей обусловливает также и более симметричное распределение электронной плотности в молекуле. Так, при комбинации атомных *s*- и *p*-орбиталей (*sp*-гибридизации) возникают две гибридные орбитали, расположенные относительно друг друга под углом 180° (рис. II.9). Смешение одной *s*- и двух *p*-орбиталей (sp^2-гибридизация) приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных друг к другу под углом 120° (рис. II.10). Взаимодействие одной *s*- и трех *p*-орбиталей сопровождается sp^3-гибридизацией, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т. е. расположены под углом 109°28′ (рис. II.11).

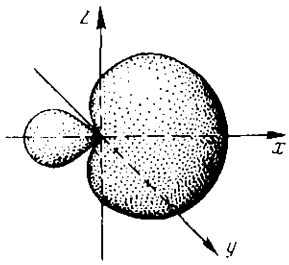


Рис. II.8. Форма *sp*-гибридной орбитали

Пространственная конфигурация молекул. Направленность химических связей определяет пространственную конфигурацию молекул. Если в состав молекул входят два одинаковых или два различных атома, перекрывание атомных орбиталей которых происходит вдоль оси, соединяющей центры их ядер, то молекулы имеют линейную форму. Такая форма характерна для молекул водорода, галогенов, элементов I группы периодической системы (в парообразном состоянии молекулы элементов этой группы состоят из двух атомов: Na_2, K_2 и т. п.).

Если при образовании химических связей возникают две *sp*-гибридные орбитали, расположенные друг к другу под углом 180° (см. рис. II.9), то молекула будет иметь линейную форму. Примерами таких молекул являются молекулы галидов бериллия. *Возбужденный атом бериллия имеет два неспаренных электрона* ($2s^1$ и $2p^1$), при гибридизации атомных орбиталей образуются две *sp*-орбитали. При взаимодействии бериллия с галогенами происходит перекрывание *sp*-орбиталей бериллия с *p*-орбиталями галогенов, в результате чего образуются молекулы линейной формы, например Br—Be—Br.

Если при образовании химических связей происходит sp^2-гибридизация электронных орбиталей атома, то возникают три sp^2-орбитали, расположенные друг к другу под углом 120° (см. рис. II.10). При взаимодействии такого атома с тремя дру-

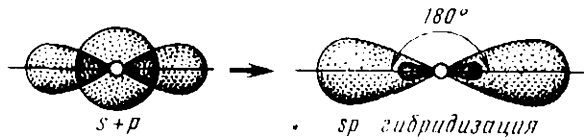


Рис. II.9. Схема *sp*-гибридизации

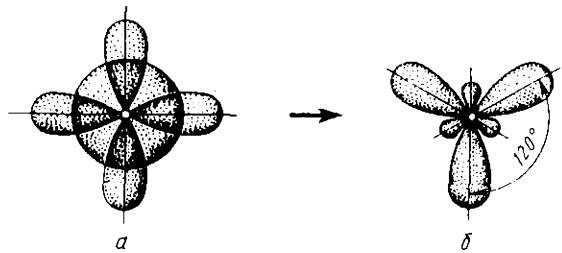


Рис. II.10. Схема sp^2-гибридизации:
а — $(s + p + p)$-орбитали; *б* — три sp^2-орбитали

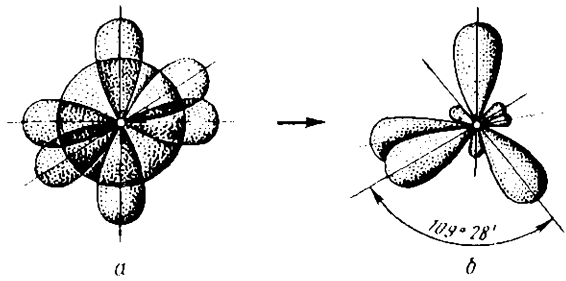
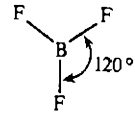


Рис. II.11. Схема sp^3-гибридизации:
$а$ — $(s + p + p + p)$-орбитали; $б$ — четыре sp^3-орбитали

гими образуется молекула, имеющая форму плоского треугольника, например молекула BF_3:



При sp^3-гибридизации образуются четыре sp^3-орбитали, расположенные друг к другу под углом 109°28′ (см. рис. II.11). Поэтому при взаимодействии атома, у которого имеются неспаренные один s- и три p-электрона, с четырьмя другими атомами образуется молекула, имеющая конфигурацию тетраэдра. Пространственная конфигурация молекул, образованных при sp-, sp^2- и sp^3-гибридизации, представлена на рис. II.12, *а, б, в* и приведена в табл. II.3. При других видах гибридизации образуются молекулы еще более сложной конфигурации (рис. II.12, *г, д, е*; табл. II.3).

Таблица II.3. **Пространственные структуры некоторых соединений**

Соединения	Число электронных пар	Гибридизация орбиталей центрального атома	Конфигурация молекул	Угол между связями, град
CO_2, $HgCl_2$, BeF_2	2	sp	Линейная	180
BF_3, BCl_3	3	sp^2	Тригональная, плоская	120
NH_3	3	sp^3	Тригональная, пирамида	107,3
CH_4, SiH_4	4	sp^3	Тетраэдр	109,28
PCl_5	5	dsp^3	Тригональная, бипирамида	90
SF_6	6	d^2sp^3	Октаэдр	90

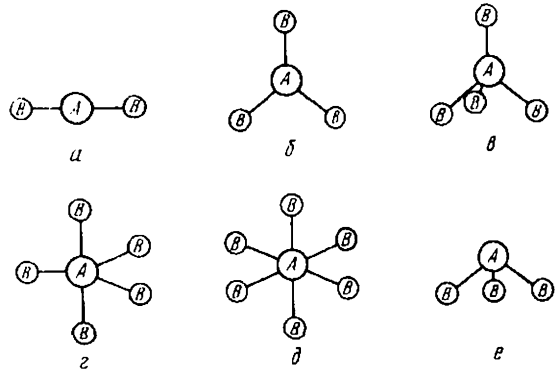
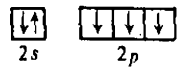


Рис. II.12. Пространственная конфигурация некоторых молекул:

а — линейная; *б* — треугольная; *в* — тетраэдрическая; *г* — тригонально-бипирамидальная; *д* — октаэдрическая; *е* — тригонально-пирамидальная

На пространственную конфигурацию молекул влияют внешние атомные орбитали, имеющие неподеленную пару электронов. Рассмотрим конфигурацию молекулы NH_3. Внешний уровень атома азота имеет строение



Если считать, что ковалентные связи в молекуле NH_3 образованы за счет участия трех *p*-электронов атома азота, то валентный угол между ними должен быть равным 90°. Однако он составляет 107°3′, рис. II.13. Это означает, что связи N—H в молекуле NH_3 образованы не за счет чистых *p*-орбиталей атомов водорода и азота, а за счет орбиталей, претерпевших sp^3-гибридизацию и подвергшихся действию сил отталкивания неподеленной пары электронов.

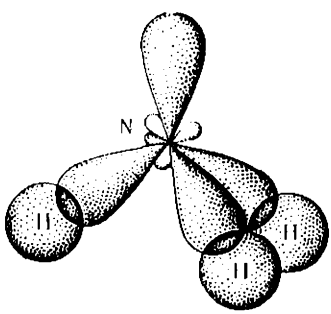


Рис. II.13. Перекрывание электронных облаков в молекуле NH_3

Полярные и неполярные молекулы. В зависимости от характера распределения электронной плотности между ядрами молекулы подразделяют на неполярные и полярные. В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. В полярных молекулах в одной части молекулы преобладает положительный, в другой — отрицательный заряд.

Полярные молекулы являются диполями, т. е. системами, состоящими из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов

($\delta+$ и $\delta-$), находящихся на некотором расстоянии $l_д$ друг от друга. Расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется *длиной диполя.*

Для оценки полярности молекул обычно используют электрический момент диполя p, равный произведению длины диполя $l_д$ на электрический заряд δ, т. е.

$$p = l_д\delta . \qquad (II.2)$$

Длина диполя имеет значение порядка диаметра атома, т. е. 10^{-10} м, а заряд электрона $1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл, поэтому электрический момент диполя близок к значению 10^{-29} Кл·м. Из уравнения (II.2) видно, что электрический момент диполя p определяется так же, как и электрический момент связи $p_{св}$. Электрический момент диполя двухатомной молекулы равен электрическому моменту диполя связи. Электрический момент диполя многоатомной молекулы, как векторная величина, равен геометрической сумме электрических моментов диполей входящих в нее связей. Результат сложения зависит от структуры молекулы. Например, молекула CO_2 (за счет sp-гибридизации орбиталей атома углерода) имеет симметричное линейное строение

$$\overset{\delta}{O}=\overset{2\delta^+}{C}=\overset{\delta}{O}$$

Поэтому хотя связи C=O и имеют сильно полярный характер ($p_{св} = 2{,}7\cdot10^{-29}$ Кл·м), вследствие взаимной компенсации их дипольных моментов молекула CO_2 в целом неполярна ($p = 0$). По этой же причине неполярны высокосимметричные тетраэдрические молекулы CH_4, CF_4, октаэдрическая молекула CF_6 и т. п. Напротив, в молекуле H_2O полярные связи H—O ($p_{св} = 1{,}58\times$ $\times10^{-29}$ Кл·м) располагаются под углом 104°30′. Поэтому их электрические моменты диполей взаимно не компенсируются и молекула воды является полярной ($p = 1{,}84\cdot10^{-29}$ Кл·м). Электрические моменты диполей молекул приведены в табл. II.4.

Таблица II.4. **Электрические моменты диполей молекул в газовой фазе**

Молекула	p, Кл·м	Молекула	p, Кл·м	Молекула	p, Кл·м
HI	$0{,}42\cdot10^{-29}$	CH_4	0	C_6H_6	0
HBr	$0{,}79\cdot10^{-29}$	CH_3OH	$1{,}7\cdot10^{-29}$	$C_6H_5CH_3$	$0{,}36\cdot10^{-29}$
HCl	$1{,}03\cdot10^{-29}$	CH_3Br	$1{,}79\cdot10^{-29}$	C_6H_5OH	$1{,}40\cdot10^{-29}$
H_2O	$1{,}84\cdot10^{-29}$	CH_3Cl	$1{,}86\cdot10^{-29}$	C_6H_5Cl	$1{,}69\cdot10^{-29}$
HF	$1{,}91\cdot10^{-29}$	CH_3NO_3	$3{,}54\cdot10^{-29}$	$C_6H_5NO_2$	$4{,}23\cdot10^{-29}$

§ II.4. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод ВС дает теоретическое обоснование структуры многих молекул и позволяет предсказывать их свойства. Согласно методу ВС, химическая связь образуется за счет обобществленной пары электронов, т. е. пары электронов, для которой каждый из

двух взаимодействующих атомов предоставляет по одному электрону. Поэтому метод ВС не может объяснить существование молекулярного иона H_2^+, у которого имеется лишь один связывающий электрон, а также существование свободных радикалов, т. е. частиц, содержащих неспаренные электроны и обладающих высокой реакционной способностью. Метод ВС не дает объяснения факта упрочнения связи при отрыве электрона от некоторых молекул, например от молекулы F_2.

С помощью этого метода также нельзя объяснить парамагнитные свойства молекул O_2 и B_2. Собственный магнитный момент (парамагнетизм) молекул обусловлен наличием неспаренных электронов. Согласно же методу ВС, молекулы O_2 и B_2 не имеют неспаренных электронов, т. е. они должны быть диамагнитны (не иметь собственного магнитного момента).

Более общим и универсальным оказался метод молекулярных орбиталей (МО), с помощью которого удается объяснить факты, непонятные с позиции метода ВС.

Метод МО представляет собой естественное распространение теории атомных орбиталей (АО) на поведение электронов в молекуле. Предполагается, что электроны в молекуле находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра атомов в молекуле, и МО занимает весь объем молекулы. Таким образом, метод МО рассматривает молекулу и другие устойчивые многоатомные системы как «многоатомный атом», в котором электроны располагаются на орбиталях, называемых молекулярными. Так как на электрон молекулярной орбитали воздействует поле многих ядер, то образование МО из АО приводит к уменьшению энергии системы. Представим, что атом А, имеющий свободный или спаренный электрон, приближается к атому В. Из двух изолированных атомов образуется система, состоящая из двух ядер a и b, в поле которых находятся электроны этих атомов. Если молекула состоит из n атомов с суммарным числом электронов N, то состояние молекулы можно представить системой из n силовых центров, в поле которых находится N электронов. Такое представление о молекуле как о взаимодействующем коллективе всех ядер и электронов лежит в основе теории метода МО. Основные положения:

- каждый электрон в молекуле находится на определенном энергетическом уровне, характеризующемся соответствующими квантовыми числами;
- энергетическому уровню отвечает МО или волновая функция, которая является полиядерной. Общее число образующихся МО равно общему числу взаимодействующих АО;
- молекулярная волновая функция имеет тот же физический смысл, что и атомная волновая функция, т. е. $\psi^2 dV$ определяет плотность вероятности пребывания электронов в элементе объема пространства, dV;
- средняя энергия МО, полученных из АО, примерно совпа-

дает со средней энергией этих АО. Однако энергии некоторых МО оказываются ниже энергий исходных АО, в то же время энергии других МО, наоборот, выше энергий исходных АО;

— заполнение электронами энергетических уровней в молекуле происходит в порядке возрастания энергии, от низшего уровня к высшему;

— в одном энергетическом состоянии, в соответствии с принципом Паули, может находиться не более двух электронов.

Чаще всего в методе МО применяют расчет, называемый линейной комбинацией (суммой) АО или сокращенно ЛКАО (по начальным буквам этих слов).

Если волновую функцию изолированного атома А обозначить через ψ_A, а волновую функцию атома В — через ψ_B, то, согласно методу МО, волновая функция молекулы представляет линейную комбинацию атомных волновых функций:

$$\psi_{\pm AB} = c_1\psi_A \pm c_2\psi_B, \qquad (II.3)$$

где c_1, c_2 — коэффициенты, учитывающие долю участия атомных орбиталей атомов А и В в образовании молекулярной орбитали.

Сложение двух АО, представление МО, означает, что два электрона в молекуле охватывают оба ядра (т. е. взаимодействуют с обоими ядрами). Такая МО является двухцентровой. Кроме того, сложение $\psi_A + \psi_B$ означает, что оба электрона проводят большую часть времени между двумя ядрами, что способствует связыванию атомов. Такую МО называют связывающей (рис. II.14). Ее волновая функция описывается уравнением

$$\psi_{AB} = c_1\psi_A + c_2\psi_B.$$

При вычитании функций атомных орбиталей образуется молекулярная орбиталь, разъединенные области которой направлены в разные стороны от атомов. Следовательно, между атомами электронная плотность равна нулю и ядра атомов отталкиваются друг от друга. Такая молекулярная орбиталь называется разрыхляющей или антисвязывающей. Молекулярные орбитали обозначают индексами АО, из которых они образовались, разрыхляющие МО, кроме того, обозначают звездочкой. Соответственно σ_s обозначает σ-связывающую МО, образованную из s-АО, а σ_s^*-разрыхляющую МО, образованную из

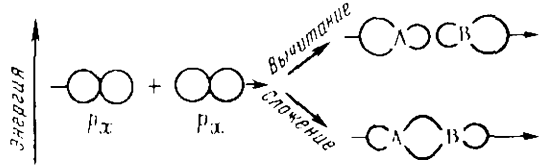


Рис. II.14. Схема образования МО

s-АО. Формы молекулярных орбиталей можно ориентировочно представить на основе форм исходных атомных орбиталей. Образование молекулярных орбиталей из АО можно также представить энергетической диаграммой (рис. II.15). Горизонтальные линии по краям диаграммы соответствуют энергиям каждой из АО отдельных атомов, а в середине — энергиям связывающей и разрыхляющей орбиталей молекулы.

Электроны в связывающей и разрыхляющей МО оказывают противоположное влияние на стабильность молекул: каждая разрыхляющая орбиталь компенсирует одну занятую связывающую орбиталь. Поэтому порядок (кратность) связи в методе МО определяют по разности числа электронов в связывающих и разрыхляющих орбиталях. Как и в методе ВС, два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона — двойной связи и т. д. Соответственно

$$\text{порядок связи} = \frac{\text{число связывающих электронов} - \text{число разрыхляющих электронов}}{2} \qquad (II.4)$$

В методе МО порядок связи играет такую же роль, что и валентность в методе ВС. В отличие от метода ВС в методе МО принимают, что в образовании связи не обязательно участвует пара электронов, поэтому в этом методе допускается порядок связи, равный $^1/_2$, $^3/_2$ и $^5/_2$. Чтобы из АО образовались МО, необходимо соблюдение следующих условий: а) близкие значения энергии исходных АО; б) значительное перекрывание АО; в) одинаковая симметрия АО относительно оси молекулы (например p_x-АО может взаимодействовать с p_x-АО, но не может комбинироваться с p_y-АО или p_z-АО).

Атомные орбитали могут взаимодействовать друг с другом с образованием МО по σ-, π- и δ-типу. По σ-типу могут комбинироваться s-, p-и d-АО. Молекулярные орбитали, образованные из s-АО иллюстрирует рис. II.16. Комбинация двух p_x-АО происходит по σ-типу, при этом образуются одна связывающая σ_x-МО и одна разрыхляющая σ_x^*-МО (рис. I.14). Комбинация двух d-АО также может осуществляться по σ-типу с образованием σ_{d_x}-МО и $\sigma^*_{d_x}$-МО сложной формы.

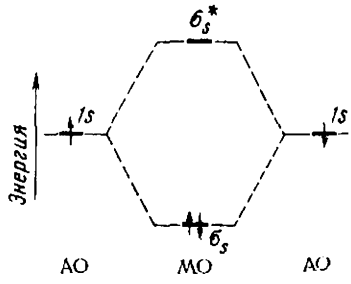


Рис. II.15. Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов водорода

По π-типу могут взаимодействовать лишь p- и d-АО. При комбинации двух p_y-АО возникают одна связывающая π_y-МО и одна разрыхляющая π^*_y-МО. Аналогично происходит комбинация p_z-АО (рис. II.17). По π-типу также могут взаимодействовать некоторые d-АО. По δ-типу могут перекрываться лишь некоторые d-АО с образованием δ-МО

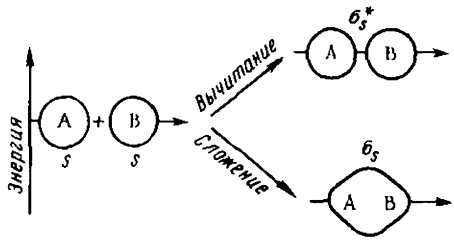


Рис. II.16. Схема образования МО из s-АО

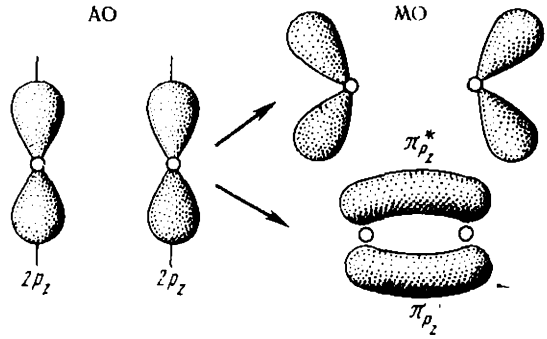


Рис. II.17. Схема образования связывающей и разрыхляющей π-МО из p_z-АО

сложной формы. Соответственно связь, образованная электронами, находящимися на σ-МО, называется σ-связью, на π-МО — π-связью и на δ-МО — δ-связью. По уровню энергии молекулярные орбитали двухатомных молекул располагаются в следующем порядке:

$$\sigma_s 1s < \sigma_s^* 1s < \sigma_s 2s < \sigma_s^* 2s < \pi_y 2p_y = \pi_z 2p_z < \sigma_x 2p_x < \pi_y^* 2p_y = \pi_z^* 2p_z < \sigma_x^* 2p_x .$$

§ II.5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим, используя метод МО, возникновение связей в некоторых гомоядерных молекулах, образуемых первыми 10 элементами периодической системы. Образование молекулы H_2 из двух атомов водорода, каждый из которых имеет по одному $1s$-электрону, отражает следующая запись:

$$H[1s] + H[1s] \rightarrow H_2[(\sigma_s 1s)^2] .$$

Два электрона в молекуле H_2 занимают одну связывающую молекулярную орбиталь, образующуюся из $1s$-атомных орбиталей. Наличие двух электронов на одной молекулярной орбитали отражено в записи $H_2[(\sigma_s 1s)^2]$ верхним индексом. Молекула H_2 стабильна, так как оба ее электрона занимают только связывающую σ_s-орбиталь, энергия которой меньше энергии орбиталей

отдельных атомов, порядок связи равен 1. При взаимодействии двух атомов гелия, каждый из которых содержит по два 1*s*-электрона, на МО должны разместиться четыре электрона. На основании принципа Паули на связывающей орбитали может разместиться только два электрона, поэтому два других электрона в молекуле He_2 должны разместиться на МО, энергия которой больше энергии 1*s*-АО. По уравнению (II.4) можно легко подсчитать, что порядок связи равен нулю, т. е. *химическая связь* не возникает и молекула не может быть устойчивой. Согласно методу МО, достаточно устойчивыми являются молекулярные ионы H_2^+ и He_2^+. Образование частицы H_2^+ из атома водорода H, в котором имеется один *s*-электрон, и иона водорода H^+, не содержащего электронов, может быть представлено записью

$$H[1s] + H^+ \rightarrow H_2^+[(\sigma_s 1s)]$$

Эта запись показывает, что из 1*s*-АО образуется одна связывающая МО, порядок связи равен $^1/_2$.

Молекулярный ион H_2^+ *обнаружен* экспериментально. Длина связи у этого иона 0,106 нм, а энергия связи 277 кДж/моль. Увеличение длины связи и уменьшение энергии связи у частицы H_2^+ по сравнению с длиной (0,074 нм) и энергией связи (436 кДж/моль) у молекулы H_2 обусловлено уменьшением порядка связи с 1 до $^1/_2$. Рассмотрим образование частицы He_2^+ из атома гелия, содержащего два 1*s*-электрона, и иона гелия, *содержащего один* 1*s*-*электрон*:

$$He + He^+ \rightarrow He_2^+$$

При этом на МО надо разместить три электрона, два из которых заполняют связывающую σ_s-МО, а третий разместится на разрыхляющей σ_s^*-МО (в соответствии с рядом уровней энергии МО). Таким образом, частица He_2^+ будет иметь электронное строение: $He_2^+[(\sigma_s 1s)^2 (\sigma_s^* 1s)]$.

Порядок связи у молекулярного иона равен $^1/_2$, и он может быть достаточно устойчив. Экспериментально доказано существование этого иона.

Рассмотрим заполнение МО на примере кислорода, молекула которого O_2 образуется из атомов, содержащих по два 1*s*-электрона, по два 2*s*-электрона и по четыре 2*p*-электрона. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$. Атомные орбитали первого энергетического уровня образуют МО $(\sigma_s 1s)^2$ и $(\sigma_s^* 1s)^2$, создавая остов молекулы. Эти заполненные МО обозначают буквой *K*.

s-Электроны второго энергетического уровня перейдут с АО на МО с образованием одной σ_s-связывающей и одной σ_s^*-разрыхляющей орбиталей. *p*-Электроны второго энергетического уровня (в соответствии с порядком возрастания энергии связи) перейдут с трех АО p_x, p_y и p_z на МО с образованием одной σ_x-связывающей МО, на которой размещаются два электрона с АО p_x, образованием двух π-связывающих МО, на которых размещаются четыре электрона с АО (p_y и p_z), и образованием двух

π-разрыхляющих орбиталей, на которых в соответствии с правилом Хунда размещаются по одному электрону (рис. II.18). Соответственно в молекуле оказываются два неспаренных электрона, что обусловливает ее парамагнитные свойства. Образование химической связи в молекуле кислорода записывается следующим образом:

$$O[1s^2 2s^2 2p^4] + O[1s^2 2s^2 2p^4] \rightarrow$$
$$\rightarrow O_2[KK(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2(\sigma_x 2p_x)^2(\pi_y^* 2p_y)^1(\pi_z^* 2p_z)^1].$$

В целом порядок связи в молекуле кислорода равен двум, т. е. на шесть электронов, располагающихся на связывающих σ_x-, π_y- и π_z-орбиталях, приходится два электрона, располагающихся на разрыхляющих π_y^*- и π_z^*-орбиталях. Поэтому из уравнения (II.4) следует, что порядок связи равен 2.

Сравнение структуры молекул, установленных методом ВС (табл. II.2) и методом МО (табл. II.5), показывает, что число связей, приходящихся на одну молекулу, в обоих случаях одинаково. Так, в молекулах Li_2, F_2 имеется только одна химическая связь, в молекулах B_2, C_2, O_2 — две связи, в молекуле N_2 — три связи. Однако согласно методу МО, в молекуле B_2 имеется два неспаренных электрона (один электрон $2p_y$ и один электрон $2p_z$), которые располагаются на π-МО. В молекуле O_2 также имеется два неспаренных электрона, которые располагаются на π-молекулярных орбиталях. Именно наличием этих неспаренных электронов объясняются парамагнитные свойства молекул B_2 и O_2. Метод МО позволяет объяснить упрочнение связи при образовании некоторых ионов. Например, при образовании молекулярного иона O_2^+ из молекулы O_2 длина связи уменьшается от

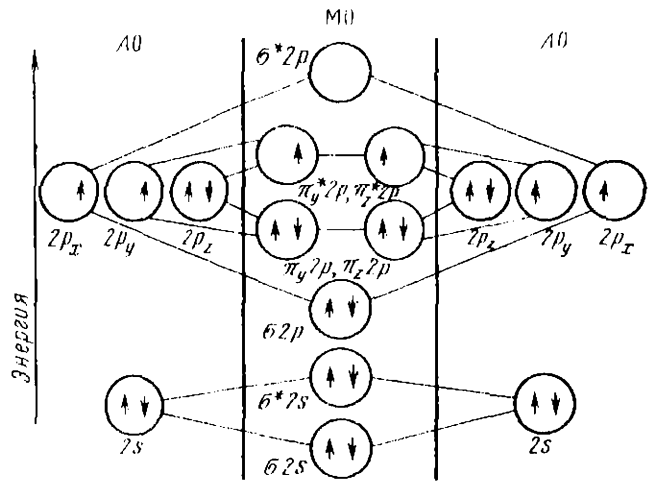


Рис. II.18. Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов кислорода

0,121 до 0,112 нм, а энергия связи увеличивается от 494 до 629 кДж/моль. Упрочнение связи обусловлено удалением электрона с разрыхляющей π^*-орбитали и соответственно увеличением порядка связи с 2 до 2,5. Энергия связи в молекулярном ионе F_2^+ (318 кДж/моль) значительно больше энергии связи в молекуле F_2 (159 кДж/моль). Возрастание энергии связи объясняется удалением электрона с разрыхляющей σ_x^*-орбитали, что увеличивает порядок связи с 1 до 1,5.

Данные об энергии связи в молекулярных ионах являются ярким подтверждением справедливости метода МО. Метод МО позволяет рассмотреть и строение гетероядерных двух- и многоатомных молекул. Например, образование молекулы CO можно представить схемой

$$C[1s^2 2s^2 2p^2] + O[1s^2 2s^2 2p^4] \rightarrow$$
$$\rightarrow CO[KK(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\sigma_x 2p_x)^2(\pi_{y,z} 2p_{y,z})^4].$$

Как и для молекулы азота, на МО внешнего энергетического уровня молекулы CO находятся 10 электронов, в том числе 8 электронов на связывающих МО и 2 электрона на разрыхляющих МО. Порядок связи в молекуле CO, как и в молекуле N_2, равен 3. Это обусловливает сходство в свойствах азота и оксида углерода: длина связи 0,110 и 0,113 нм, энергия связи 940 и 1040 кДж/моль, температура плавления 63 и 66 К соответственно.

Таблица II.5. **Электронные конфигурации и параметры связи гомоядерных двухатомных молекул и ионов согласно методу МО**

Молекула или ион	Электронная конфигурация	Порядок связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
H_2^+	$(\sigma_s 1s)^1$	1/2	0,101	277
H_2	$(\sigma_s 1s)^2$	1	0,074	436
He_2^+	$(\sigma_s 1s)^2(\sigma_s^* 1s)^1$	1/2	0,108	239
He + He	$(\sigma_s 1s)^2(\sigma_s^* 1s)^2$	0	Молекула не образуется	
Li_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2$	1	0,267	111
Be + Be	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2$	0	Молекула не образуется	
B_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^1(\pi_z 2p_z)^1$	1	0,159	288
C_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2$	2	0,131	627
N_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2(\sigma_x 2p_x)^2$	3	0,110	940
O_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2(\sigma_x 2p_x)^2 \times (\pi_y^* 2p_y)^1(\pi_z^* 2p_z)^1$	2	0,121	494
F_2	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2(\sigma_x 2p_x)^2 \times (\pi_y^* 2p_y)^2(\pi_z^* 2p_z)^2$	1	0,142	159
Ne + Ne	$(KK)(\sigma_s 2s)^2(\sigma_s^* 2s)^2(\pi_y 2p_y)^2(\pi_z 2p_z)^2(\sigma_x 2p_x)^2 \times (\pi_y^* 2p_y)^2(\pi_z^* 2p_z)^2(\sigma_x^* 2p_x)^2$	0	Молекула не образуется	

Таким образом, с помощью метода молекулярных орбиталей успешно объясняют свойства различных молекул. Этот метод важен тем, что позволяет получить данные о свойствах молекул исходя из соответствующих характеристик атомов. Метод МО не исключает метода валентных связей, оба метода взаимно дополняют друг друга. В целом оба метода (и ВС, и МО) служат квантово-механическим обоснованием и дальнейшим развитием теории химического строения А. М. Бутлерова.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Рассмотрите образование химических связей в молекуле H_2O. Дайте характеристику полярности связи H—O и всей молекулы H_2O.

2. Рассмотрите образование химических связей в молекуле CO_2. Дайте характеристику полярности связей C=O и всей молекулы CO_2.

3. Рассмотрите образование химической связи в молекуле CH_4 и дайте характеристику полярности связи C—H и всей молекулы CH_4.

4. Исходя из метода ВС, сделайте вывод о возможных валентностях кобальта и родия в возбужденном и невозбужденном состояниях.

5. Напишите электронные формулы фтора и хлора и определите возможные валентности этих элементов в возбужденном и невозбужденном состояниях.

6. Что вы знаете об образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму? Приведите примеры соединений, в которых химическая связь образована по донорно-акцепторному механизму.

7. Какую ковалентную связь называют σ-связью и какую π-связью? Ответ разберите на конкретном примере.

8. Что такое *sp*-гибридизация атомных орбиталей? Приведите примеры молекул, при образовании которых происходит *sp*-гибридизация атомных орбиталей. Какова структура этих молекул?

9. Приведите примеры молекул, в которых возможна sp^2-гибридизация. Какова структура этих молекул?

10. Что такое sp^3-гибридизация атомных орбиталей? Приведите примеры молекул, при образовании которых происходит sp^3-гибридизация атомных орбиталей. Какова структура этих молекул?

11. Что называется электрическим моментом диполя молекулы? Какая из молекул H_2O, H_2S и H_2Se имеет наибольший электрический момент диполя?

12. Определите тип химической связи в молекулах CH_4 и H_2S. Какова структура этих молекул? В какой из них возможна гибридизация атомных орбиталей?

13. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Какие характерные особенности имеет ионная связь? Ответ поясните на примерах ионных соединений

14. Какова структура молекул SiH_2, SiH_4, BeH_2?

15. Сравните структуру молекул PCl_3 и BCl_3.

16. Перекрыванием каких электронных орбиталей образуются химические связи в молекулах Cl_2, PH_3, BH_3? В какой из данных молекул происходит гибридизация атомных орбиталей?

17. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как с помощью метода ВС объяснить симметричную треугольную форму молекулы BF_3?

18. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как с помощью метода ВС объяснить строение молекулы воды?

19. Что называется электроотрицательностью? Как с помощью этой величины можно объяснить последовательность в изменении электрических моментов диполя молекул HF, HCl, HBr, HI?

20. Определите тип химической связи в молекулах H_2O и $BeCl_2$. Какова структура этих молекул? Какая из этих молекул имеет электрический момент

диполя, равный нулю? Почему? Возможна ли в какой-нибудь из этих молекул гибридизация атомных орбиталей?

21. Какие типы химических связей вам известны? Одинаковый ли тип связи в следующих молекулах: HCl, Cl_2, RbCl? Ответы поясните.

22. Какой тип гибридизации возможен при образовании молекулы $AlCl_3$?

23. Как образуются химические связи в молекулах NH_3 и BCl_3 и какова структура этих молекул?

24. Перекрыванием каких атомных орбиталей образуется химическая связь в соединении $HgCl_2$? Какова структура этой молекулы? Полярна ли эта молекула?

25. Перекрыванием каких атомных орбиталей образуются химические связи в молекулах LiF, MgF_2, CF_4? В каком из этих соединений и почему химическая связь более всего приближается к ионной?

26. Молекула $PbCl_2$ угловая, а молекула $HgCl_2$ линейная. Почему?

27. Как образуются химические связи в молекуле SiH_4? Какова структура этой молекулы?

28. Какие атомные орбитали участвуют в образовании химической связи в молекулах H_2S и CH_4? Полярны ли эти молекулы?

29. Как метод молекулярных орбиталей объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода? Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы O_2 по методу МО.

30. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы F_2 по методу МО. Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях?

Глава III

ТИПЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В первых двух главах были рассмотрены электронное строение атомов и молекул, взаимодействия атомов и характеристики атомов и молекул. Однако обычно человек имеет дело не с конкретными атомами и молекулами, а с веществом в одном из агрегатных состояний. В настоящей главе будут выяснены причина нахождения и свойства веществ в различных состояниях.

§ III.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Молекула представляет собой частицу, способную к самостоятельному существованию. Это устойчивое электрически нейтральное образование. Однако химическая устойчивость отдельных молекул относительна и проявляется лишь в системах, где расстояния между молекулами значительно больше их собственных размеров.

Уже на расстоянии одного или нескольких нанометров (10^{-9} м) между соседними молекулами возникают заметные силы притяжения (вандерваальсовы силы). При вандерваальсовом взаимодействии электронные облака соседних молекул не перекрываются и химические связи не образуются. При достаточном сближении некоторых молекул может происходить перекрывание электронных облаков и образование новых молекул. Возникающие при этом химические связи могут иметь различную прочность. Относительно малую прочность имеют водородные связи.

При взаимодействии молекул по донорно-акцепторному механизму возникают прочные ковалентные связи.

Вандерваальсовы силы. Слабые взаимодействия между нейтральными молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, были впервые обнаружены голландским ученым Ван-дер-Ваальсом. В связи с этим силы, вызывающие подобного рода взаимодействия, называют вандерваальсовыми силами. Силам Ван-дер-Ваальса приписывают электростатическую природу. Обычно в зависимости от природы системы выделяют три составляющие вандерваальсовых сил: ориентационную, индукционную и дисперсионную.

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

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

Межмолекулярное притяжение не исчерпывается ориентационными и индукционными взаимодействиями. Известно большое число веществ, таких, как, например, благородные газы, молекулы которых неполярны и относительно мало поляризуются. И тем не менее эти вещества получены как в жидком, так и в твердом состояниях. Возникновение при этом взаимодействий было впервые объяснено Ф. Лондоном. Он показал, что электростатическое отталкивание между электронами двух каких-либо атомов или молекул уменьшается, если движение электронов происходит таким образом, что они все время оказываются максимально удаленными друг от друга. При таком согласованном движении электронов каждый из атомов можно рассматривать как «мгновенный» электрический диполь, положительный полюс которого расположен в ядре атома, а отрицательный — в точке нахождения данного электрона. При согласованном движении электронов такие мгновенные диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, в результате чего происходит их электростатическое притяжение.

Модель Лондона позволяет определить среднее статистиче-

ское всех таких взаимодействий, получившее название дисперсионной составляющей сил Ван-дер-Ваальса.

Дисперсионные силы действуют между любыми атомами или молекулами независимо от их строения. Энергия их взаимодействия $E_{\text{дисп}}$ возрастает с увеличением эффективных радиусов взаимодействующих микрочастиц, так как при этом растет величина поляризуемости последних.

Все составляющие вандерваальсовых сил притяжения обратно пропорциональны расстоянию в шестой степени между взаимодействующими частицами. На малых расстояниях между молекулами, когда электростатическое отталкивание их ядер и электронов становится больше взаимного притяжения, проявляется действие сил отталкивания. На существование этих сил указывают многие факты, в частности малая сжимаемость жидкостей и твердых тел. Лондон установил, что силы отталкивания обратно пропорциональны расстоянию в двенадцатой степени между частицами.

Таким образом, полную энергию межмолекулярного взаимодействия можно представить как алгебраическую сумму двух слагаемых:

$$E_{\text{мм}} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}, \qquad \text{(III.1)}$$

где a и b — константы, характеризующие энергию притяжения и отталкивания.

Вандерваальсовым взаимодействиям свойственна небольшая энергия (табл. III.1), соизмеримая с энергией теплового движения частиц и примерно на порядок меньшая энергии химической связи. Эти силы отличаются от ковалентных сил отсутствием направленности и насыщаемости, а также тем, что они проявляются на значительно больших расстояниях.

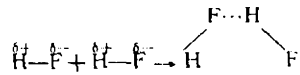
Таблица III.1. **Ориентационная, индукционная и дисперсионная составляющие вандерваальсовых сил некоторых веществ**

Вещество	$p \cdot 10^{29}$, Кл·м	Энергия, кДж/моль			Теплота испарения, кДж/моль	Температура кипения, К
		$E_{\text{ор}}$	$E_{\text{инд}}$	$E_{\text{дисп}}$		
Ar	0	0	0	8,50	6,70	76,0
CO	0,01	0,01	0	8,75	5,85	81,0
HCl	0,34	3,3	1,00	16,80	16,30	188,0
NH_3	0,50	13,3	1,55	14,70	23,40	239,6
H_2O	0,61	36,3	1,92	9,0	39,30	373,1

Водородная связь. Промежуточный характер между межмолекулярным взаимодействием и ковалентной связью имеет водородная связь. Она возникает между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом с большой электроотрицательностью, например атомом фтора, кислорода или азота. Положительно поляризованный атом водорода

обладает уникальными свойствами: очень малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев, поэтому он может проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы. Между двумя молекулами возникает взаимодействие, которое имеет электростатический и частично донорно-акцепторный характер. Водородную связь условно записывают как X—H···Y, где X и Y — атомы F, N, O или S (точками обозначается собственно водородная связь).

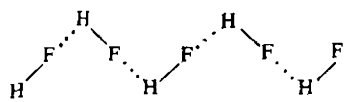
Рассмотрим возникновение водородной связи при взаимодействии двух молекул фторида водорода. В молекуле HF электронная пара смещена к атому фтора, т. е. атом водорода поляризован положительно, а атом фтора — отрицательно. Между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы HF и отрицательно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



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

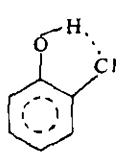
Энергия и длина водородной связи в значительной мере определяются электрическим моментом диполя связи и размерами атома. Длина связи уменьшается, а энергия водородной связи возрастает с увеличением разности ЭО у атомов X и Y и соответственно электрического момента диполя связи X—H и с уменьшением размера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

Обычно же энергия водородной связи лежит в пределах 5—25 кДж/моль, т. е. она больше энергии межмолекулярного взаимодействия, но значительно меньше энергии ковалентной связи. Водородная связь имеет весьма широкое распространение. Она встречается в неорганических и органических соединениях. Водородная связь иногда определяет структуру вещества и заметно влияет на физико-химические свойства. Важную роль играет водородная связь в процессах кристаллизации и растворения веществ, образования кристаллогидратов, ассоциации молекул и др. Примером полимерных ассоциатов может служить фторид водорода:

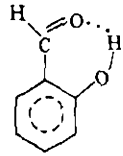


Вследствие ассоциации фтороводородная кислота более слабая кислота по сравнению с другими *галогеноводородными кислотами*. В результате ассоциации температура кипения HF значительно выше температуры кипения HCl. Способностью к ассоциации обладают вода, аммиак, спирты и другие соединения.

Кроме межмолекулярной водородной связи наблюдается внутримолекулярная связь, объединяющая атомы одной и той же молекулы. Ниже приведены две молекулы с внутримолекулярной водородной связью:



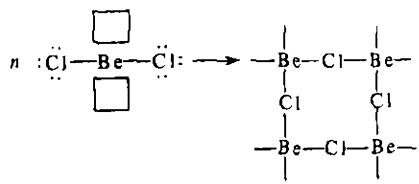
о-хлорфенол



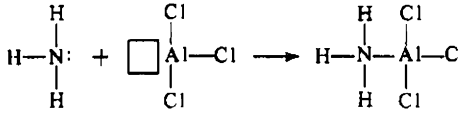
салициловый альдегид

При образовании внутримолекулярной водородной связи теряется способность к ассоциации молекул. Поэтому изомеры с *внутримолекулярной* водородной связью более летучи, хорошо растворяются в органических растворителях и менее реакционноспособны.

Донорно-акцепторное взаимодействие молекул. При наличии у атомов одной из молекул *свободной орбитали*, а у атомов другой молекулы — электронной пары между этими молекулами может возникнуть взаимодействие по донорно-акцепторному механизму. Донорно-акцепторное взаимодействие возможно как *между одинаковыми, так и между разными молекулами*. В первом случае возникают полимерные молекулы, например $(AlCl_3)_n$, $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ и др. Например, в молекуле $BeCl_2$ атомы Be имеют свободные электронные орбитали и могут быть *акцепторами*, а атомы хлора имеют неподеленные пары электронов и могут быть донорами, поэтому между молекулами $BeCl_2$ возникает донорно-акцепторное взаимодействие с образованием полимера:



Донорно-акцепторное взаимодействие между разными молекулами приводит к образованию сложных соединений, которые называются комплексными. Рассмотрим в качестве примера взаимодействие между молекулами $AlCl_3$ и NH_3. *Атом азота* в молекуле имеет неподеленную пару электронов и играет роль донора, а атом алюминия в молекуле $AlCl_3$ — свободную орбиталь и играет роль акцептора. При взаимодействии NH_3 и $AlCl_3$ образуется *комплексное соединение* $H_3N \cdot AlCl_3$:



Энергия межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия зависит от природы взаимодействующих молекул и изменяется в широких пределах: от значений, характерных для вандерваальсовых сил, до значений, отвечающих обычным межатомным ковалентным связям. Например, энергия межмолекулярной донорно-акцепторной связи в комплексе $I \cdot CH_3OH$ равна 8 кДж/моль, а в комплексе $H_3N \cdot AlCl_3$ — 233 кДж/моль.

§ III.2. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

В зависимости от условий окружающей среды и в первую очередь от температуры и давления химические вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях. Эти агрегатные состояния отличаются друг от друга величиной и природой сил, действующих между частицами, а также характером движения самих частиц. Различают твердое, жидкое, газообразное и плазменное состояния веществ.

Между четырьмя агрегатными состояниями нет резких границ. В зависимости от природы веществ, образующих систему, а также температуры и давления возможно существование промежуточных или переходных агрегатных состояний.

Газообразное состояние. В газообразном состоянии вещество заполняет весь объем и принимает форму сосуда, обладает большой сжимаемостью и образует однородные смеси. Эти свойства газов обусловлены тем, что их отдельные молекулы находятся на сравнительно далеком расстоянии друг от друга, поэтому не оказывают значительного взаимного влияния.

Кинетическая энергия молекул в этом состоянии максимальна, а энергия их взаимодействия минимальна. Главным видом движения молекул в газах является поступательное движение. При этом они испытывают огромное число соударений: для одного моля газа более чем 10^{20} соударений в секунду при комнатной температуре. Молекулы в газах движутся хаотически. Они сохраняют свою химическую индивидуальность, поэтому многие физико-химические свойства таких систем могут быть получены по правилу аддитивности: суммированием характеристик образующих их молекул. Так, давление p, объем V и число молей n идеального газа связаны между собой уравнением Менделеева — Клапейрона

$$pV = nRT, \qquad \text{(III.2)}$$

где R — молярная газовая постоянная; T — термодинамическая температура.

При переходе к реальным газам в уравнение (III.2) необхо-

димо вводить поправки, учитывающие как силы взаимодействия между молекулами, так и собственный их объем:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=nRT, \qquad \text{(III.3)}$$

где b — поправка на объем молекул; a — коэффициент пропорциональности, учитывающий энергию их взаимодействия. Формально уравнение (III.3) может быть применено и к жидкостям. Однако поправочный член a/V^2 будет значительно превышать давление p. Уравнение (III.3) впервые было предложено Ван-дер-Ваальсом и называется его именем. Точные количественные расчеты для газов требуют введения еще и других поправок. К настоящему времени предложено большое число различных уравнений состояния газов, дающих хорошие результаты в том или ином интервале изменения температуры и давления.

Плазменное состояние. При нагревании разреженных газообразных систем до высоких температур, как правило, превышающих десятки тысяч градусов, происходит ионизация молекул, и газ переходит в специфическое состояние с электронно-ионной проводимостью, называемое плазменным состоянием. Ионы, появившиеся в низкотемпературной плазме в результате отщепления электронов, способны к дальнейшим химическим реакциям, поэтому в плазмах можно обнаружить такие экзотические с точки зрения химии частицы, как ионы CH_5^+, H_3^+, He_2^+, Ne_2^+ и т. п. Кинетическая и потенциальная энергия частиц в плазменном состоянии превышает аналогичные параметры газообразных молекул, но наиболее существенные различия между плазмой и газами возникают при наложении электрического и магнитного полей большой напряженности. При этом движение частиц в плазме становится направленным, и придавая ему винтообразную форму, можно до известной степени управлять плазмой.

Конденсированное состояние. При охлаждении газ конденсируется, превращаясь в жидкость, которая при дальнейшем охлаждении переходит в твердое состояние.

В поведении жидкостей и твердых тел есть много общего: незначительная сжимаемость, медленная диффузия частиц и другие, поэтому жидкое и твердое состояния часто объединяют общим термином «конденсированное состояние вещества».

Жидкое состояние. Молекулы в жидкости находятся значительно ближе друг к другу, чем в газах, и удерживаются относительно друг друга силами межмолекулярного взаимодействия. Доля свободного объема в жидкости очень невелика, поэтому жидкости обладают незначительной сжимаемостью. Молекулы в жидкости свободно перемещаются относительно друг друга, поэтому жидкости обладают текучестью и способностью принимать форму той части сосуда, которую они занимают, либо форму шара в невесомости. Повышенное тепловое движение частиц в жидкостях и низкая вязкость их приводят, в среднем, к неупо-

рядоченному размещению частиц. В связи с этим жидкости обладают изотропностью, т. е. идентичностью свойств в любой ее точке, тождественностью свойств по любому из выбранных направлений. В то же время в среднем во времени ближайшие друг к другу частицы в жидкостях располагаются не хаотически, а более или менее упорядоченно, реализуя так называемый «ближний порядок». Согласно теории советского ученого Я. И. Френкеля, частицы, находясь в этом положении, совершают тепловое колебательное движение и лишь изредка осуществляют поступательный скачок за пределы своей группировки. Совершение частицей такого «активированного» скачка требует преодоления некоторого потенциального барьера.

Жидкие кристаллы. Известно много веществ, которые в жидком состоянии обладают анизотропностью, т. е. зависимостью свойств от направления. Такие вещества называют жидкими кристаллами. Своеобразие структуры жидких кристаллов проявляется в том, что образующие их частицы могут свободно перемещаться друг относительно друга, при этом их ориентация сохраняется. Частицы или располагаются таким образом, что их оси ориентированы нитеобразно в одном направлении, или размещены в параллельных слоях, внутри которых движение частиц разупорядочено. Первый тип жидких кристаллов называют нематическим или нитеобразным, второй — смектическим (смегма — мыло). Жидкокристаллическое состояние реализуется, например, при растворении в воде ацетата холестерина, олеатов калия и аммония, различных липидов, а также других веществ, как правило, органической природы, молекулы которых имеют нитеобразную структуру.

Структура жидких кристаллов легко изменяется при нагревании, воздействии электрических и магнитных полей, механических напряжений и т. д., в результате чего изменяются их физические свойства. Таким образом можно управлять физическими свойствами жидких кристаллов с помощью слабых внешних воздействий. Жидкие кристаллы широко применяются в цветных дисплеях, термометрах, буквенно-цифровых индикаторах и других устройствах записи и хранения информации.

Твердое состояние. В твердом агрегатном состоянии вещества средние расстояния между образующими его микрочастицами равны размеру частиц, а энергия взаимодействия значительно превышает их среднюю кинетическую энергию. Основным видом движения микрочастиц является их тепловое колебательное движение, поэтому вероятность пребывания частиц вблизи фиксированных равновесных положений максимальна. Это объясняет наличие у твердых тел собственной формы, отсутствие текучести, незначительную сжимаемость и механическую прочность. Твердые вещества могут быть в аморфном и кристаллическом состояниях.

Аморфное состояние. Методом изобарического охлаждения (при постоянном давлении), изотермического сжатия жидкостей

или переохлаждением расплавов можно получить некоторые вещества в аморфном состоянии. Вещество в таком состоянии не имеет дальнего порядка, оно изотропно (т. е. его свойства не зависят от направления), плавится не при определенной фиксированной температуре, а в некотором температурном интервале. Твердое аморфное состояние вещества может рассматриваться как переохлажденная жидкость. Типичными примерами аморфных тел могут служить стекла, поэтому аморфное состояние называют также стеклообразным. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества (S, Se, As, C, P), оксиды, некоторые многокомпонентные системы, большинство органических полимеров. В последние годы разработаны методы получения некоторых металлов в стеклообразном состоянии («металлических стекол»). Металлы в стеклообразном состоянии обладают некоторыми специфическими свойствами, например повышенной устойчивостью к химическому воздействию внешней среды.

Кристаллическое состояние. Большинство твердых тел в окружающем нас мире являются кристаллическими, т. е. образующие их частицы расположены регулярно в трехмерном пространстве. В монокристаллах эта регулярность распространяется на весь объем твердого тела, в поликристаллических образцах имеются регулярные области — зерна, размеры которых значительно превышают расстояния между микрочастицами (на границах между этими областями ориентация регулярной структуры резко меняется). Таким образом, в кристаллических телах реализуется в отличие от жидкостей «дальний порядок».

Регулярное расположение образующих кристалл микрочастиц может быть изображено в виде так называемой кристаллической решетки, представляющей собой сетку из регулярно повторяющихся в пространстве и параллельно размещенных точек, называемых узлами решетки. В узлах располагаются центры частиц, формирующих данный кристалл.

В отличие от аморфных тел монокристаллы обладают анизотропными свойствами, т. е. величина того или иного параметра в кристалле будет различной в направлении разных его осей. Переход из кристаллического твердого в жидкое агрегатное состояние осуществляется скачкообразно при постоянной температуре, называемой температурой плавления.

Высокая степень упорядоченности частиц в кристалле сообщает последним высокую энергетическую устойчивость. С этой точки зрения аморфные тела, в которых частицы размещены менее упорядоченно, находятся и в менее устойчивом состоянии, и при переходе из аморфного состояния тела в кристаллическое должна выделяться энергия. Правда, скорость этого процесса незначительна из-за высокой вязкости системы.

§ III.3. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

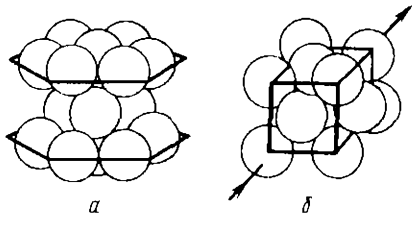
Кристаллические тела классифицируются или по симметрии кристаллов, например кубические, тетрагональные, ромбические, гексагональные, или по осуществляемому в них типу химической связи. Оба этих вида классификации взаимно дополняют друг друга. Классификация по симметрии более удобна при оценке оптических свойств кристаллов, а также каталитической активности кристаллических веществ. С другой стороны, оценку теплот плавления, твердости, электрической проводимости, теплопроводности, растворимости удобнее проводить на основании типа связи в кристалле.

Представления об элементах симметрии и классификации кристаллических форм. Отображением пространственной структуры монокристалла служит его кристаллическая решетка. Таким образом, различие геометрических форм кристаллов тех или иных веществ связано с особенностями симметрии их кристаллических решеток. Обычно оценивают следующие элементы симметрии в монокристалле: оси симметрии, плоскости симметрии и центры симметрии. Если при повороте на определенный угол вокруг воображаемой оси кристаллическая решетка совмещается сама с собой, то это свидетельствует о наличии в кристалле оси симметрии. Если в кристалле можно провести одну или несколько плоскостей таким образом, что одна часть кристаллической решетки будет зеркальным отображением другой, значит в кристалле имеются плоскости симметрии. Наконец, когда отражение всех узлов решетки в какой-либо точке кристалла приводит к их совмещению, говорят о существовании центра симметрии. В 1890 г. Е. С. Федоров провел расчет всех возможных сочетаний элементов симметрии и установил, что число устойчивых сочетаний равно 230. По-видимому, этой цифрой исчерпывается все многообразие возможных кристаллических структур в природе.

Естественный рост кристалла часто скрывает его истинную симметрию. Поэтому при выяснении его пространственной структуры мысленно выделяют простейшую структурную единицу, последовательным перемещением которой в направлениях характеристических* осей можно воссоздать кристаллическую решетку в целом. Подобные структурные единицы называют элементарными ячейками.

Важнейшими параметрами кристалла являются размеры элементарной ячейки; их определяют как равновесные расстояния в направлении характеристических осей между центрами частиц, занимающих соседние узлы решетки, и называют *постоянными решетки*. Более ста лет тому назад А. Бравэ показал, что существует всего 14 типов элементарных ячеек. Таким образом, кристаллы многих веществ имеют сходную пространственную струк-

* Характеристическими называют оси, направление которых совпадает с направлениями основных граней в кристалле.



а *б*

Рис. III.1. Плотнейшие упаковки шаров:
а — гексагональная; *б* — кубическая

туру. Если при этом их химическая природа также подобна, то такие вещества называют *изоморфными*. Если же эти вещества различной химической природы, их называют *изоструктурными*. Размещение частиц в пространственной решетке осуществляется таким образом, чтобы обеспечить максимально возможную для данного типа кристалла энергию их связи, а также энергетическую однородность в целом. Для частиц сферической формы наиболее благоприятным часто оказывается такое их размещение, при котором каждая сфера находится в соприкосновении с наибольшим числом ближайших соседей. Подобные пространственные образования называются *структурами плотнейшей упаковки*.

Количество же частиц, непосредственно примыкающих к данной, определяют как координационное число. В кристаллах, образованных сферическими частицами одинакового размера, их *плотнейшая упаковка может осуществляться в виде двух энергетически* равноценных структур; кубической и гексагональной (рис. III.1). Координационное число для каждой из этих структур равно 12, а сами сферы занимают 74 % полного объема кристалла. В подобных структурах кристаллизуются большинство металлов и сплавов, благородные газы, ряд соединений, молекулы которых обладают близкой к сферической симметрией, например CH_4, CO_2. Если частицы, образующие кристалл, не являются сферическими или имеют разные размеры, то их плотнейшая упаковка будет искажаться. При этом значение координационного числа будет меньше 12, а доля незанятого объема в кристалле будет расти.

Наименьшие значения координационных чисел свойственны тем кристаллам, у которых между частицами осуществляются направленные ковалентные связи. Так, в кристаллах алмаза, нитрида бора, кристобалита SiO_2 координационное число равно четырем, а объем, занимаемый частицами, составляет лишь 34 %.

Типы кристаллов. Многие физико-химические свойства кристаллических веществ определяются типом химической связи между образующими их частицами. В соответствии с этой классификацией кристаллы подразделяют на молекулярные, ковалентные, ионные, металлические и смешанные.

При этом наряду с такими параметрами, как постоянные решетки и координационные числа, важной характеристикой кристалла становится *энергия кристаллической решетки**. Послед-

* В кристаллохимии термин «энергия кристаллической решетки» чаще употребляют при рассмотрении ионных кристаллов. Энергию разрушения решетки на атомы или молекулы чаще называют энергией сублимации.

нюю определяют как *энергию, которую необходимо затратить на разрушение данного монокристалла и удаление образующих его частиц за пределы их взаимодействия.* Энергию кристаллической решетки обычно измеряют в килоджоулях и относят к одному молю кристаллического вещества.

Молекулярные кристаллы. Структурными единицами в кристаллах этого типа служат молекулы, связанные друг с другом силами Ван-дер-Ваальса или силами водородной связи. Малая энергия межмолекулярных связей определяет своеобразие свойств кристаллов этого типа. Их характеризует низкая энергия кристаллической решетки и связанные с этим малая механическая прочность, низкие температуры плавления и высокая летучесть. Молекулярные кристаллы не проводят электрический ток (диэлектрики) и обладают низкой теплопроводностью.

Наиболее низкой энергией кристаллической решетки обладают вещества с неполярными молекулами, такие, как благородные газы, галогены, CH_4, CO_2, BF_3 и т. п. Связь в их кристаллах осуществляется слабыми дисперсионными силами.

С ростом электрического момента диполя молекул, образующих кристалл, возрастает и энергия кристаллической решетки. Наибольшей энергией кристаллической решетки обладают молекулярные кристаллы с водородными связями, например HCl, NH_3, H_2O.

Одна из специфических особенностей молекулярных кристаллов заключается в том, что в силу малой энергии межмолекулярного взаимодействия образующие их молекулы сохраняют свою химическую индивидуальность.

Силы Ван-дер-Ваальса можно считать ненаправленными. Поэтому для молекулярных кристаллов со сферическими или близкими к сферическим молекулами характерна структура кубической (Ne, Ar, Kr, C_6H_6) или гексагональной (He, N_2, H_2) плотнейшей упаковки.

Для молекул несферической формы обычно наблюдается искажение плотнейшей упаковки, иногда снимаемое при повышенных температурах. Наибольшие отличия от плотнейшей упаковки имеют молекулярные кристаллы с водородными связями, например HCl, H_2O, NH_3, так как водородные связи обладают направленностью. Это в свою очередь снижает координационные числа частиц в кристалле. Так, координационное число молекул воды в структуре льда равно четырем.

Ковалентные кристаллы. Структурными единицами в кристаллических решетках этого типа являются атомы одного или различных элементов, связь между которыми носит ковалентный характер и осуществляется по всем трем характеристическим осям. Ковалентные кристаллы сравнительно немногочисленны.

Примерами кристаллов этого типа могут служить алмаз, кремний, германий, серое олово, а также кристаллы слож-

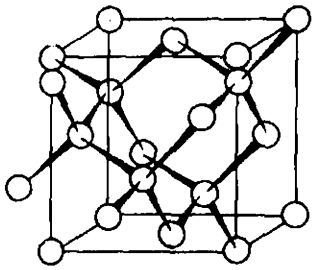


Рис. III.2. Кристаллическая решетка алмаза

ных веществ, таких, как кварц, карбид кремния, сульфид цинка, нитрид алюминия.

Энергия кристаллической решетки в кристаллах этого типа фактически совпадает с энергией химической связи и лежит в пределах 200—500 кДж/моль. Так, энергия кристаллической решетки алмаза составляет 480 кДж/моль. Вследствие столь высокой энергии связи ковалентные кристаллы обладают высокими твердостью, температурами кипения и плавления. Диапазон их электропроводящих свойств велик: от типичных диэлектриков (алмаз, нитрид бора, кварц) до полупроводников (кремний, германий) и даже электронных проводников (олово).

В ковалентном кристалле невозможно выделить отдельную структурную единицу. Весь монокристалл по сути дела представляет собой одну гигантскую молекулу. Кристаллическая структура ковалентных твердых тел полностью определяется природой связей. Координационное число многих известных ковалентных кристаллов равно четырем. Это значит, что каждый атом в кристалле образует четыре направленные ковалентные связи. Направленность связи исключает плотнейшую упаковку кристалла. Примером кристаллической решетки с ковалентными связями служит решетка алмаза (рис. III.2).

Ионные кристаллы. Кристаллические решетки этого типа состоят из чередующихся положительно и отрицательно заряженных ионов, между которыми действуют электрические силы притяжения. Ионные кристаллы образуются при взаимодействии атомов, имеющих большую разность электроотрицательности. Примерами кристаллов, в которых преобладает ионный тип связи, могут быть NaCl, CaF_2, KF. В состав ионных соединений могут входить также сложные ионы, например NO_3^- и SO_4^{2-}.

Однако было бы неправильным считать ионный кристалл простым набором индивидуальных молекул, например NaCl или KOH. Правильнее рассматривать весь кристалл как одну гигантскую молекулу, в которой каждый ион испытывает значительное воздействие со стороны всех остальных ионов.

Энергия ионной кристаллической решетки может достигать весьма больших значений. Так, для кристаллов BeO, NaCl и KI она составляет соответственно 4530, 770 и 632 кДж/моль. Ионные кристаллы имеют высокую прочность, хрупкость, высокие температуры и теплоты плавления, причем перечисленные свойства обусловлены не только значительной энергией кристаллической решетки, но и структурой каркаса ионного монокристалла.

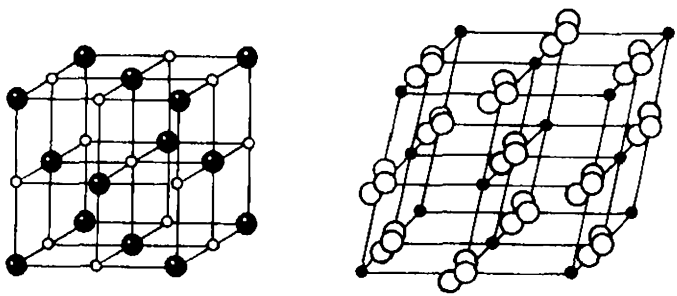
Многие ионные кристаллы относятся к классу диэлектриков. При комнатных температурах их электрическая проводимость по

крайней мере на двадцать порядков ниже, чем у металлов. С ростом температуры наблюдается увеличение электрической проводимости. Во многих ионных кристаллах наряду с электростатическими силами связи действуют еще ковалентные силы и силы Ван-дер-Ваальса. В то время как вкладом последних можно пренебречь, наличие ковалентности в ионном кристалле вызывает определенные отклонения в его физико-химических свойствах, не объясняемые электростатической моделью. Наименьшее влияние ковалентности отмечено у галогенидов щелочных металлов.

Так как ионная связь не имеет направленного характера, а многим простым ионам можно приписать сферическую симметрию, следует ожидать, что структура большинства ионных кристаллов будет тождественна структуре плотнейшей упаковки. Однако тип упаковки ионного кристалла существенно зависит от соотношения размеров образующих его катионов и анионов.

Вещества ионной природы с многоатомными ионами обычно также образуют ионные кристаллы с простыми решетками. Однако геометрическая форма ионов вызывает искажение пространственной структуры кристалла. На рис. III.3 приведены структуры ионных кристаллов NaCl и $CaCO_3$, сопоставление которых позволяет оценить степень искажения структуры кристалла, вызванную тригональной симметрией карбонат-иона.

Металлические кристаллы. Металлическая связь. Более восьмидесяти элементов периодической системы в твердом состоянии проявляют так называемые металлические свойства. К ним относятся все *s*-элементы, кроме водорода и гелия, все *d*- и *f*-элементы и часть *p*-элементов. Металлическими свойствами обладают и многочисленные сплавы указанных элементов. К металлическим свойствам обычно относят большую электрическую проводимость, высокую тягучесть и ковкость, металлический блеск и высокую отражательную способность в видимой области спектра. В табл. III.2 приведены некоторые свойства металлов. Там же для сопоставления даны аналогичные



а *б*

Рис. III.3. Кристаллические решетки NaCl (*а*) и $CaCO_3$ (*б*)

Таблица III.2. **Некоторые характеристики веществ при 298,16 К**

Вещество	*Энергия кристаллической решетки, кДж/моль*	*Температура плавления, °С*	*Плотность, г/см³*	*Электрическая проводимость, См·см⁻¹*	*Теплопроводность, Вт/(см·К)*
Ag	288	961	10,50	$6{,}3 \cdot 10^5$	4,23
Cu	340	1083	8,92	$6{,}0 \cdot 10^5$	4,18
Au	344	2063	19,30	$4{,}6 \cdot 10^5$	2,93
Al	310	660	2,70	$3{,}8 \cdot 10^5$	2,09
Na	109	98	0,97	$2{,}4 \cdot 10^5$	1,34
Mg	150	651	1,74	$2{,}2 \cdot 10^5$	1,59
Mo	651	2620	10,20	$1{,}3 \cdot 10^5$	1,46
W	842	3370	19,30	$1{,}8 \cdot 10^5$	1,67
Zn	131	420	7,14	$1{,}7 \cdot 10^5$	1,13
Co	440	1495	8,9	$1{,}6 \cdot 10^5$	0,67
C (алмаз)	480	3500	3,51	$10 \cdot 10^{-1}$	0,04
S	—	113	2,07	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$	—
NaCl	770	801	2,16	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$	—

свойства кристаллов других типов: алмаза (ковалентный), хлорида натрия (ионный) и серы (молекулярный).

По энергии кристаллической решетки металлы занимают промежуточное положение между молекулярными и ковалентными кристаллами. В то же время плотность большинства металлов значительна, что свидетельствует об очень плотной структуре металлических кристаллов. С другой стороны, такие свойства металлов, как высокие ковкость и тягучесть, указывают на отсутствие жесткости в металлических решетках: их плоскости довольно легко сдвигаются одна относительно другой.

Чрезвычайно высокие по сравнению с другими типами кристаллов значения электрической проводимости и теплопроводности металлов указывают на высокую подвижность и большую «свободу» электронов в их пространственной структуре. С точки зрения строения атомов типичные металлические свойства проявляют элементы, обладающие небольшим числом валентных электронов, и, *напротив, большим количеством незаполненных орбиталей* на внешнем квантовом слое. За счет перечисленных особенностей при кристаллизации атомы вещества будут упаковываться с максимально возможной плотностью так, чтобы их незаполненные орбитали оказались как можно более полно заселены небольшим числом имеющихся валентных электронов соседних атомов.

Таким образом, валентные электроны участвуют в образовании связи сразу с восемью или двенадцатью атомами, каждый из которых в свою очередь входит в соседнюю группировку, насчитывающую такое же число атомов. В этих условиях валентный электрон с небольшой энергией ионизации свободно перемещается по доступным орбиталям всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними, т. е. является нелокализованным.

Такая нелокализованная химическая связь в металлических кристаллах называется *металлической связью.* Для описания металлической связи часто используют модель «свободного электрона». Согласно этой модели, в узлах кристаллической решетки металла находятся положительные ионы металла, «погруженные» в электронный газ из нелокализованных валентных электронов атомов, участвующих в образовании кристалла. Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительными ионами и электронным газом.

Согласно этой теории, движение электронного газа подчиняется классическим законам перемещения газообразных молекул. С ростом температуры диапазон тепловых колебаний катионов возрастает, за счет чего увеличивается длина пробега электронов в кристалле и, как следствие, снижается его электрическая проводимость.

Несмотря на явную сомнительность пренебрежения электронно-ионным взаимодействием, теория свободного электрона в состоянии объяснить многие свойства металлов. Так, ненаправленный характер связей ионов с электронным газом в металлических кристаллах объясняет их высокую ковкость и тягучесть. По этой же причине чистые металлы должны кристаллизоваться преимущественно в структурах плотнейших упаковок. И действительно, большая часть металлов имеет или гексагональную, или гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку, аналогичную приведенным на рис. III.1.

Кристаллы со смешанными связями. Существует большая группа твердых веществ, в кристаллах которых одновременно реализуются разные по типу связи. При оценке свойств такого кристаллического тела необходимо вводить поправку на дополнительное специфическое взаимодействие. Так, в молекулярных кристаллах типа NH_3, H_2O, HCl наряду с силами Ван-дер-Ваальса действуют и силы водородной связи, следствием чего служит относительное повышение прочности таких твердых веществ, а также температур их плавления.

Появление дополнительных видов связи в ковалентных кристаллах может привести к резкому изменению их основных характеристик. Ярким примером кристаллов со смешанными связями служит одна из форм углерода — графит, структура которого приведена на рис. III.4. В графите атомы углерода связаны друг с другом так, что они образуют плоские двухмерные слои, в пределах которых атомы углерода связаны друг с другом за счет sp^2-гибридных орбиталей (длина связи 0,142 нм). При этом в каждом таком слое, состоящем из N атомов углерода, имеются N нелокализованных электронов, участвующих в образовании π-связей и способных переносить ток. Связь между рассмотренными двухмерными слоями графита осуществляется лишь за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса (расстояние между слоями составляет 0,35 нм). Поэтому в направлении этой оси кристалл графита имеет низкую твердость и относится к типичным изоля-

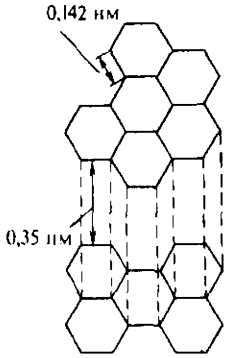


Рис. III.4. Кристаллическая структура графита

торам. Таким образом, графит является молекулярным кристаллом в одном направлении и ковалентным — в другом направлении.

Так как расстояние между слоями графита достаточно велико, то между ними могут внедряться другие атомы или молекулы, при этом образуются соединения, называемые *соединениями внедрения, слоистыми соединениями* или клатратами. Примерами таких соединений являются фториды графита CF_x, в которых атомы фтора внедрены между слоями решетки графита. Они используются как смазка, материалы электрощеток, а также как электроды в химических источниках тока.

§ III.4. МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ

Одно из наиболее характерных свойств металлов — высокая электрическая проводимость, обусловленная направленным переносом их электронов в электрическом поле. С другом стороны, имеется большая группа твердых веществ с молекулярной, ионной или ковалентной решеткой, которые образуют класс диэлектриков. Их электрическая проводимость на 20—30 порядков ниже электрической проводимости металлов.

Известно большое число веществ, занимающих промежуточное положение между металлами и диэлектриками и относящихся к классу полупроводников. При очень низких температурах полупроводники не проводят электрический ток, т. е. являются типичными диэлектриками. Однако по мере роста температуры отмечается возрастание их электрической проводимости.

Любая теория твердого тела должна удовлетворительно объяснить наблюдающиеся огромные различия в электрической проводимости веществ, принадлежащих разным классам. К сожалению, ни теория ковалентной связи, рассматривающая электроны, принадлежащие лишь данной химической связи, как в ковалентных кристаллах, ни модель свободного электрона в металлах не в состоянии объяснить изменение электрической проводимости твердых тел больше чем на два порядка. С этой точки зрения применение в теории твердого тела квантово-механических представлений может быть весьма успешным.

Зонная теория кристаллов. В модели свободного электрона волновое движение электрона может осуществляться по любому направлению и будет ограничиваться лишь размерами кристалла. Для простоты ограничимся одномерной задачей, рассматривая движение электрона лишь вдоль одной оси (одномерный

ящик). Решение уравнения Шредингера для такого свободного электрона дает следующее выражение для его энергии:

$$E = n^2h^2/(8ma^2), \qquad (III.4)$$

где n — целое число; h — постоянная Планка; m — масса электрона; a — размеры кристалла в направлении характеристической оси (постоянная решетки).

Из формулы (III.4) видно, что с увеличением размеров кристалла разность энергий соседних уровней электрона будет уменьшаться. При большом числе энергетических уровней разность между ними будет настолько мала, что они образуют почти непрерывную зону энергий.

В процессе образования кристалла происходит перекрывание внешних электронных орбиталей атомов по аналогии с образованием химической связи в молекулах. В соответствии с методом МО при взаимодействии двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. При одновременном взаимодействии N микрочастиц образуется N молекулярных орбиталей. Величина N в кристаллах может достигать огромных значений (порядка 10^{23}). Поэтому и число электронных орбиталей в твердом теле чрезвычайно велико. При этом разность между энергиями соседних орбиталей будет ничтожно мала. Так, в кристалле натрия разность энергетических уровней двух соседних орбиталей имеет порядок 10^{-28} Дж. Таким образом, в кристалле металла образуется энергетическая зона с почти непрерывным распределением энергии, называемая зоной проводимости. Каждая орбиталь в этой зоне охватывает кристалл по всем его трем измерениям. Заполнение орбиталей зоны проводимости электронами происходит в соответствии с положениями квантовой механики. Так, из условий минимума энергии электроны будут последовательно заполнять все орбитали, начиная с наинизшей, причем на каждой орбитали в соответствии с запретом Паули может располагаться лишь два электрона с антипараллельными спинами. С повышением температуры за счет теплового возбуждения электроны будут последовательно перемещаться на более высокие энергетические уровни, передавая тепловую энергию с одного конца кристалла на другой и обеспечивая таким образом его теплопроводность.

Аналогично можно объяснить и действие приложенного к кристаллу электрического поля. Оно несколько изменяет относительные энергии орбиталей в зоне, понижая одни уровни и повышая другие (по отношению к силовым линиям поля). Это в свою очередь приводит к направленному переносу электронов на энергетически более выгодные орбитали, т. е. вызывает электронную проводимость кристалла.

С позиций квантовой механики орбиталь, занимаемая электроном, характеризует его полную энергию. Переходя с одного уровня на другой в зоне проводимости, электрон приобретает дополнительную энергию, за счет которой он ускоряется в сило-

вом поле. Какую же максимальную энергию способен приобрести электрон в твердом теле? Этот вопрос тесно связан с определением ширины энергетических зон в кристалле, т. е. разности энергий между самой высшей и самой низшей орбиталями в зоне.

Ширина энергетической зоны зависит от характера электронных орбиталей взаимодействующих атомов (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-состояния), а также от глубины их перекрывания. Так, внутренние электронные орбитали атомов перекрываются довольно слабо. Поэтому образуемые ими зоны узки. Кроме того, такие зоны полностью или почти полностью заполнены электронами, так что их вклад в проводимость кристалла незначителен. Напротив, зоны, соответствующие валентным электронным состояниям, широки, хотя и в этом случае зоны, образованные *d*-орбиталями, обычно значительно уже зон, сформированных *p*- и особенно *s*-орбиталями с тем же главным квантовым числом.

Количество взаимодействующих атомных орбиталей не влияет на ширину зоны, а определяет лишь плотность ее заполнения электронами. Ширина энергетических зон в твердых телах существенно зависит от внутренней структуры их кристаллов. Эта зависимость тесно связана с волновой природой движения электронов. Перемещаться по кристаллу способны лишь те электроны, длины волн которых не укладываются целое число раз между узлами кристаллической решетки. Электроны с длиной волны, равной $2a/n$, где a — постоянная решетки, будут находиться в кристалле в условиях замкнутого отражения и не способны переносить энергию.

Таким образом, в кристаллах между энергетическими зонами, образованными взаимодействиями атомных орбиталей разного характера, могут возникать области запрещенных энергий, называемые запрещенными зонами. Теория, объясняющая свойства твердых тел на основании анализа строения и плотности заполнения электронами энергетических зон в их кристаллах, называется зонной теорией.

Металлы. Рассмотрим в соответствии с положениями зонной теории энергетическую структуру металлов. На рис. III.5, *а* показано образование зон в кристалле натрия. Внутренние электронные орбитали атомов, в частности 2*p*, в кристалле натрия практически не перекрываются.

В зоне проводимости, образованной за счет взаимодействия 3*s*-орбиталей, N атомов натрия образуют такое же число энергетических уровней. Так как у каждого атома натрия имеется лишь по одному валентному электрону, при низких температурах в зоне проводимости будет заполнена только половина уровней. Большое число незанятых энергетических уровней в зоне приводит к высокой подвижности электронов и обеспечивает высокую электрическую проводимость металлического натрия. Аналогичное строение зоны проводимости имеют кристаллы и других элементов первой группы периодической системы элементов, причем ширина зоны проводимости максимальна у элементов побоч-

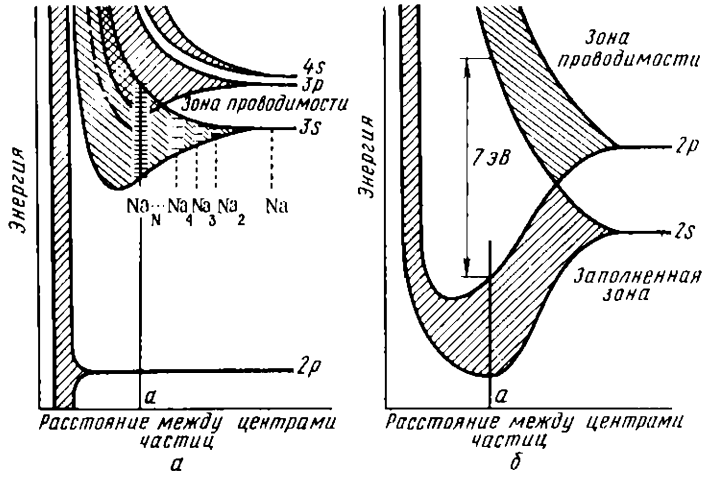


Рис. III.5. Возникновение энергетических зон кристалла из энергетических уровней атомов по мере их сближения:
а — натрий; *б* — алмаз

ной подгруппы: меди, серебра и золота, а у элементов главной подгруппы ширина зоны убывает с ростом их порядкового номера.

Итак, с точки зрения зонной теории металлические свойства проявляют те твердые тела, в кристаллах которых зона проводимости заполнена электронами лишь частично. При этом в переносе электричества будут участвовать не все электроны, находящиеся в зоне, а лишь те, для которых доступны незанятые орбитали с низкой энергией. Так, при нагревании металла тепловое возбуждение перемещает электроны с низкой энергией на более высокие энергетические уровни и тем самым ограничивает их возможность участвовать в переносе тока.

В кристаллическом натрии происходит перекрывание зон, образованных 3*s*- и 3*p*-орбиталями. Для металлов первой группы это перекрывание не играет существенной роли, так как число свободных орбиталей в *s*-зоне у них велико. Однако такое перекрывание *s*- и *p*-зон, наблюдаемое и для металлов второй группы периодической системы элементов, играет важную роль. Атомы этих элементов имеют по два валентных *s*-электрона, следовательно, все орбитали в *s*-зоне их кристаллов будут полностью заполнены. Лишь глубокое перекрывание зон, образованных *s*- и *p*-орбиталями их атомов, сообщает металлические свойства кристаллам этих элементов. Образование зон проводимости в кристаллах *d*-элементов обычно сопровождается значительным перекрыванием *ns*- и $(n-1)d$-зон, причем последние значительно у́же зон, образованных *ns*-орбиталями. Это значит, что перекрывание *d*-орбиталей в таких кристаллах невелико. Поэтому целый ряд свойств *d*-элементов можно трактовать на основании модели

локализованных d-электронов. Последние придают металлической связи в кристаллах d-элементов частично ковалентный характер. Так, малую химическую активность металлов, расположенных близко к концам периодов, качественно можно объяснить значительной ролью, которую играют в их кристаллах направленные ковалентные связи. Поэтому d-элементы иногда называют переходными металлами в отличие от типичных металлов главных подгрупп.

Электрическая проводимость кристаллов d-элементов обеспечивается главным образом электронами внешних s-орбиталей. В связи с этим электрическая проводимость переходных металлов ниже, чем у типичных металлов. Исключением являются металлы подгрупп меди и цинка, у которых d-орбитали полностью заполнены электронами и не перекрываются с внешними s-зонами.

Диэлектрики и полупроводники. Рассмотрим применение зонной теории к кристаллам с ковалентными связями. При формировании подобных кристаллов наружные электронные орбитали их атомов, взаимодействуя, также образуют энергетические зоны. Однако направленный характер ковалентных связей приводит к тому, что симметрия кристалла полностью изменяет характер волновых функций электронов взаимодействующих атомов.

У атомов подавляющего большинства элементов, образующих ковалентные кристаллы (углерод, кремний, германий, серое олово), во внешнем квантовом слое имеются четыре орбитали: одна s- и три p-. При образовании кристалла из N атомов эти орбитали расщепляются, образуя две энергетические зоны по $2N$ орбиталей в каждой, как это показано на рис. III.5, *б* для кристалла алмаза.

Из условий минимума энергии все валентные электроны атомов углерода заполняют нижнюю зону, а так как их число составляет 4, то эта зона (ее называют валентной) оказывается заполненной полностью. Зона же проводимости кристалла пуста. Для перехода в эту зону электронам необходимо сообщить энергию порядка 7 эВ (680 кДж/моль). Требуемая энергия превышает энергию связи в кристалле алмаза и не может быть реализована. Поэтому подобные вещества не проводят электрический ток и являются диэлектриками.

Если же ширина запрещенной зоны относительно невелика, то при сообщении твердому телу определенного количества энергии часть его электронов может перебросится из полностью заполненной валентной зоны в зону проводимости и принять участие в переносе тока. Подобные вещества называют собственными полупроводниками. Так, у типичных собственных полупроводников германия и кремния ширина запрещенной зоны при 0 К соответственно составляет 0,75 и 0,21 эВ (73 и 137 кДж/моль).

Особенность собственных полупроводников состоит в том, что при переходе части электронов в зону проводимости в валентной зоне появляется эквивалентное им число так называемых дырок,

имеющих положительный заряд, которые также могут участвовать в переносе тока. Собственные полупроводники имеют электронно-дырочную проводимость.

Наряду с собственными большое распространение получили также полупроводники примесного типа. В них основное число переносчиков тока — электронов или дырок — поставляют введенные в собственный полупроводник специальные примеси, энергетические уровни которых располагаются между валентными зонами и зонами проводимости полупроводника. Так, при введении в кристалл германия так называемых донорных примесей, как, например, фосфора, мышьяка, сурьмы, электроны последних переходят в зону проводимости полупроводника, резко увеличивая в ней число электронов — переносчиков тока (*n*-проводимость). При добавлении к германию акцепторных примесей типа бора, алюминия, индия электроны валентной зоны полупроводника переходят на свободные уровни зоны примесей, что увеличивает число дырок (*p*-проводимость) в валентной зоне.

При 0 К полупроводники представляют собой типичные диэлектрики, так как их зона проводимости пуста. При нагревании их проводимость растет, так как все большее число электронов перебрасывается в зону проводимости. Температурная зависимость электрической проводимости полупроводников обратна аналогичной зависимости для металлов.

Большая часть ионных кристаллов относится к классу диэлектриков. Изучение проводимости этих кристаллов позволило установить основные черты их зонной структуры. Особенность ионных кристаллов состоит в том, что они образованы при взаимодействии атомов разных элементов, внешние электронные орбитали которых имеют неодинаковую энергию. Так как зона образуется взаимодействием близких по энергии орбиталей, в ионных кристаллах всегда имеется две раздельные внешние зоны с большей и меньшей средней энергией.

Как и в ковалентных кристаллах, валентные электроны взаимодействующих атомов полностью заполняют зону с более низкой энергией (валентная зона). Зона же проводимости, образованная внешними орбиталями второго атома, пуста, и переброс в нее электронов требует затраты энергии. В кристалле NaCl, например, все 3*p*-электроны атомов хлора и 3*s*-электроны атомов натрия заполняют зону с более низкой энергией, образованную взаимодействием 3*p*-орбиталей атомов хлора. Зона же, соответствующая 3*s*-орбиталям атомов натрия (зона проводимости), оказывается незаполненной, причем ширина запрещенной зоны достигает 7 эВ. Электронная проводимость большинства ионных кристаллов примерно на двадцать порядков ниже, чем у металлов. Известен ряд ионных кристаллов, ширина запрещенной зоны у которых не так велика и составляет порядка 2–3 эВ, как, например, у кристаллов Cu_2O. Такие вещества при повышенных температурах проявляют полупроводниковые свойства.

Наконец, все твердые вещества типа молекулярных кристал-

лов принадлежат к классу диэлектриков. Перекрывание электронных орбиталей взаимодействующих частиц в их кристаллах ничтожно мало. В связи с этим состояние электронов у частиц, занимающих узлы пространственных решеток в таких кристаллах, мало отличается от состояний в соответствующих свободных атомах и молекулах.

§ III.5. РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Дефекты кристаллов и их возникновение. Ранее были рассмотрены физико-химические характеристики «идеальных» кристаллических структур. Закономерности формирования таких структур позволяют объяснить многие свойства и реальных кристаллов, такие, например, как плотность, диэлектрическая проницаемость, удельная теплоемкость, упругость. В то же время целый ряд очень важных свойств твердых систем (прочность, электрическая проводимость, теплопроводность, оптические и магнитные свойства, каталитическая активность) существенно зависит от того, насколько кристаллические структуры таких веществ отклоняются от идеальных. В реальных кристаллах всегда существуют структурные нарушения, обычно называемые несовершенствами или дефектами. Дефекты кристаллов иногда сообщают твердым телам весьма ценные свойства, в связи с чем их реализуют искусственным путем.

Можно указать две основные причины возникновения дефектов в кристаллах. Первая обусловлена тепловым движением частиц, формирующих кристалл. С повышением температуры твердого тела энергия такого движения растет, поэтому возрастает и вероятность образования подобного рода дефектов, обычно называемых собственными или тепловыми. Другой вид дефектов связан с наличием в структуре вещества тех или иных примесей. Вообще говоря, абсолютно химически чистых веществ не существует. Однако влияние примесей на свойства вещества может быть незначительным, и тогда их присутствием пренебрегают. Когда присутствующие примеси существенно изменяют свойства твердого тела, говорят о дефектах химического состава кристалла или примесных дефектах.

Дефекты в кристаллах могут возникать и как следствие воздействия на них внешних механических нагрузок. Так, при необратимом растяжении кристалла наступает его пластическая деформация, при которой в материале возникают плоскости скольжения с наибольшим сдвигом. За счет механических нагрузок в кристалле могут возникать трещины и другие макродефекты.

Влияние точечных дефектов кристаллов на свойства твердого тела. Дефекты того или иного типа влияют на свойства твердого тела в зависимости от их положения в кристаллической решетке и числа подобных нарушений в единице объема кристалла. Обычно говорят о концентрации дефектов, относя их число или к единице объема, или к одному молю вещества.

Рассмотрим, какие искажения вносят тепловые и примесные дефекты в структуру кристаллов, а также влияние подобных искажений на свойства твердых тел. Тепловые дефекты возникают как следствие тепловых колебаний частиц в узлах пространственной решетки кристалла. Обычно тепловые колебания частиц не приводят к нарушениям идеальной структуры кристалла. Исключения возникают, если та или иная частица или группа частиц приобретают повышенный запас кинетической энергии и покидают узлы кристаллической решетки. В зависимости от геометрии возникающих при этом дефектов их можно разделить на три группы: точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты возникают тогда, когда отдельные, изолированные атомы, молекулы или ионы покидают свои места в узлах кристаллической решетки и переходят или в междоузлие, или на поверхность кристалла, оставляя в решетке незаполненный узел, называемый вакансией. Механизм возникновения точечных дефектов представлен на рис. III.6. Наряду с повышением температуры возникновению точечных дефектов в кристаллах способствуют большие расстояния между узлами их решеток, а также малые размеры самих частиц.

С наличием в структуре ионных кристаллов точечных дефектов существенно связана их электрическая проводимость. Под действием электрического тока ближайший к вакансии ион переходит на ее место, а в точке его прежнего местоположения создается новая вакансия, занимаемая, в свою очередь, соседним ионом. Подобные «перескоки» ионов реализуются с большой частотой, обеспечивая ионную проводимость кристалла. Благодаря точечным дефектам удается объяснить и существование в природе большого числа так называемых «нестехиометрических» соединений (соединений переменного состава), т. е. веществ, состав которых в твердом состоянии отклоняется от их молекулярного состава. Например, кристаллы оксида титана в зависимости от давления кислорода в окружающей среде могут иметь переменный состав от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,35}$. При избытке атомов титана в кристалле имеется соответствующая концентрация вакансий кислорода, а при избытке атомов кислорода появляются вакансии титана. В кристаллах оксида цинка ZnO избыточное содержание атомов цинка объясняют нахождением последних в междоузлиях пространственной решетки.

Сильно влияют на свойства твердых тел точечные примесные дефекты. При образовании последних частицы примесей (молекулы, атомы или ионы) располагаются или в узлах пространственной решетки кристалла, вытесняя из них частицы основного вещества, или занимают места в междоузлиях. Примесные дефекты в кристаллах могут существовать или в нейтральном, или в заряженном состоянии. В определенных условиях атомы примесей могут ионизироваться, существенно изменяя свойства кристалла. В качестве примера рассмотрим состояние примесных атомов алюминия и фосфора в кристаллах кремния. Кремний

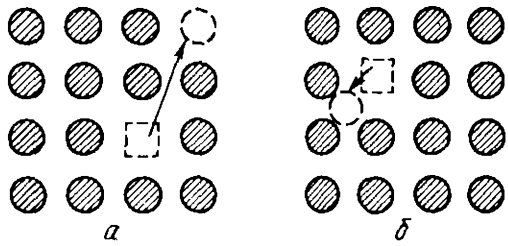


Рис. III.6. Возникновение дефектов кристаллов:
а — выход частиц из узла решетки на поверхность кристалла; *б* — выход частиц из узла решетки в междоузлие

принадлежит к классу полупроводников и имеет ковалентную кристаллическую решетку типа алмаза (см. рис. III.2), в которой каждый атом связан с четырьмя соседними атомами электронами, расположенными на гибридных орбиталях.

Как показано на рис. III.7, примесные атомы алюминия и фосфора замещают атомы кремния в узлах решетки. Энергетическая однородность кристалла при этом нарушается. Атомы алюминия имеют лишь по три валентных электрона, что приводит к дефициту одного электрона в каждом занимаемом ими узле кристаллической решетки. Однако при сообщении атому алюминия небольшой энергии порядка 5,5 кДж/моль он захватывает недостающий электрон, превращаясь в отрицательно заряженный ион и образуя вблизи себя положительно заряженную дырку. Электрическая нейтральность кристалла при этом сохраняется. Аналогичное алюминию действие оказывают на свойства полупроводниковых кремния и германия примеси и других элементов, таких, как бор, галлий, индий, цинк, железо, марганец. Их называют акцепторными примесями.

Введение в кристаллический кремний примесных атомов фосфора, имеющих по пять валентных электронов, также нарушает энергетическую однородность кристалла. В этих условиях каждый атом фосфора уже при сообщении ему энергии порядка 4,4 кДж/моль способен ионизироваться, перебрасывая один из своих электронов в зону проводимости и превращаясь в положительно заряженный ион. Аналогично ведут себя в кристаллах кремния и германия примесные атомы мышьяка, сурьмы и золота, обычно называемые донорными примесями. Для получения полупроводника с определенной концентрацией носителей (электронов или дырок) необходимо, чтобы число собственных переносчиков тока в кристалле было примерно на два порядка ниже.

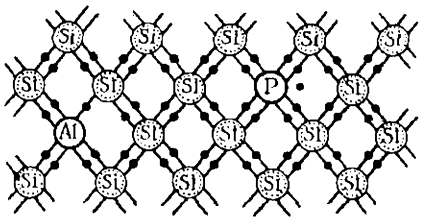


Рис. III.7. Решетка кремния с примесями алюминия и фосфора

В *отличие от полупроводников электрическая проводимость* металлов мало зависит от имеющихся в их структуре примесных дефектов. Однако примесные дефекты могут оказывать существенное влияние на другие свойства металлов. Так, механические характеристики металлов сильно зависят от наличия в их структуре междоузельных примесных дефектов. С учетом плотнейшей упаковки металлических кристаллов в междоузлия способны попадать лишь микрочастицы небольших размеров, такие, как атомы водорода, углерода, кислорода, азота. Кристаллы многих металлов часто поглощают большое количество указанных примесей. Например, количество водорода, поглощенного палладием или цирконием, обычно настолько велико, что его атомы заполняют почти все междоузлия в кристаллах указанных металлов.

Влияние линейных и плоских дефектов на свойства твердых тел. Более сложным видом нарушений структуры кристалла являются линейные дефекты или дислокации. Их возникновение обусловлено нарушением местоположения целой группы частиц, размещенных вдоль какой-либо воображаемой линии в кристалле. Возникновение дислокаций требует большой энергии, поэтому их число мало зависит от температуры кристалла и в обычных кристаллических образцах имеет порядок 10^6—10^7 в 1 $см^3$. Как правило, дислокации образуются в процессе выращивания кристалла или при его механической и термической обработке.

Различают краевые и винтовые дислокации. Краевая дислокация возникает (рис. III.8, *а*) за счет появления в объеме кристалла лишней атомной плоскости. Собственно под дислокацией и понимается линия искажения, проходящая вдоль края этой лишней плоскости. На рис. III.8, *б* приведен пример винтовой дислокации. Последняя образуется за счет смещения микрочастиц в одной части кристалла по отношению к другой его части, в результате чего вокруг линии дислокации образуется винтообразная плоскость. Дислокации являются причиной пластичности кристаллов. Деформация кристалла обычно совершается за счет движения дислокации в его объеме, что требует

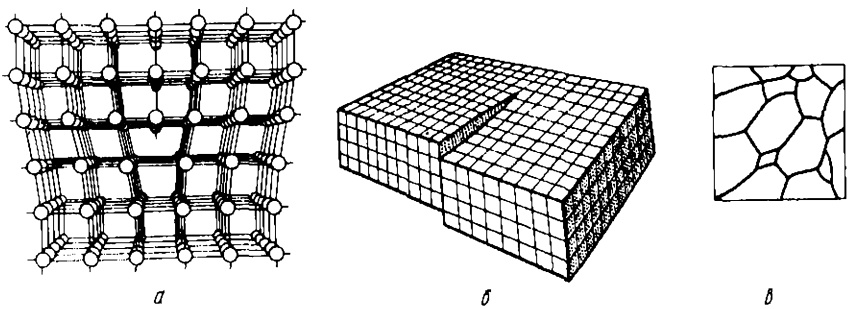


Рис. III.8. Краевые (*а*) и винтовые (*б*) дислокации и плоские дефекты (*в*) кристаллов

меньших затрат энергии, чем можно было бы предположить исходя из энергии его кристаллической решетки.

Еще более сложным видом искажений кристалла служат плоские дефекты. Их наличие приводит к тому, что поликристаллические вещества состоят из определенного набора зерен или блоков, соединенных между собой и ориентированных произвольным образом (рис. III.8, *в*). Области на границах между зернами имеют искаженную кристаллическую структуру.

Особенности блочной структуры вещества существенно влияют на оптические и электрические характеристики твердого тела, а также на его химическую активность. Вещество на границах зерен и блоков обладает, как правило, повышенной реакционной способностью и может даже отличаться от остального объема зерна по химическому составу.

Наличие дислокаций и плоских дефектов в реальных кристаллах сильно сказывается на механических свойствах твердых тел. Однако это отнюдь не означает, что монокристаллы вещества по прочности всегда будут превосходить его поликристаллические конгломераты. Все будет зависеть от степени взаимодействия дислокаций и плоских дефектов с другими дефектами твердого тела. Так, монокристаллы чистого железа очень пластичны, в то время как стали, имеющие блочную структуру, проявляют прочность в сотни раз большую за счет взаимодействия дислокаций с примесными дефектами. Междоузельные примесные дефекты, как правило, затрудняют движение дислокаций, осложняя механическую обработку металлов. В связи с этим при механической обработке высокопрочных металлов, таких, как титан, молибден, бериллий, вольфрам, обычно проводят их тщательную очистку от примесей азота и кислорода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой тип взаимодействий возникает между молекулами: а) CO_2; б) Ne; в) H_2Se?
2. Какова природа сил взаимодействия между молекулами: а) Kr; б) H_2Te; в) N_2?
3. Может ли возникнуть водородная связь между молекулами CH_4? Ответ поясните.
4. Может ли возникнуть водородная связь между молекулами NH_3? Ответ поясните.
5. Может ли возникнуть водородная связь между молекулами PH_3? Ответ поясните.
6. У какого из приведенных ниже веществ должна быть наиболее высокая температура кипения, у какого наиболее низкая: H_2O, CCl_4, Kr, KCl? Ответ поясните.
7. Объясните механизм возникновения полимерных молекул $(AlCl_3)_n$.
8. Объясните механизм образования связей в соединении $K[BF_4]$, получающемся при реакции $BF_3 + KF \rightarrow K[BF_4]$.
9. Объясните механизм образования связей в соединении $K[Ag(CN)_2]$, получающемся при реакции $KCN + AgCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$.
10. Объясните механизм образования полимерных молекул $(AlF_3)_n$.
11. Какие виды связи имеются в кристаллах аммиака? Какими физическими свойствами обладает это вещество в кристаллическом состоянии?

12. Какие виды связи существуют в кристаллах HF?

13. Какие виды связи существуют в кристаллах BCl_3? Какими физическими свойствами обладает это вещество в кристаллическом состоянии?

14. Какой вид связи существует в кристаллах твердого ксенона? Какими физическими свойствами обладает это вещество в кристаллическом состоянии?

15. Какой вид связи имеется в кристаллах NaF, KCl и CsBr? Какими физическими свойствами характеризуются эти вещества?

16. Какой вид связи существует в кристаллах RbF, MgI_2 и $CaCl_2$? Какими физическими свойствами характеризуются эти вещества?

17. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 6, 10, 19, 29? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

18. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 14, 22, 36 и 37? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

19. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 1, 3, 14 и 40? Какими физическими свойствами характеризуются эти вещества?

20. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 2, 32, 72 и 82? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическим состоянии?

21. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 6, 18, 37 и 42? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

22. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 7, 14, 21 и 28? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

23. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 14, 36, 37 и 47? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

24. Чем отличается структура кристаллов CH_4 от структуры кристаллов углерода (алмаза)? Какие виды связей осуществляются в этих кристаллах? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

25. Чем отличается структура кристаллов CaF_2 от структуры кристаллов Ca и F_2? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии? Назовите виды связей в этих кристаллах.

26. Чем отличается структура кристаллов SiF_4 от структуры кристаллов Si и H_2? Назовите виды связей в этих кристаллах. Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

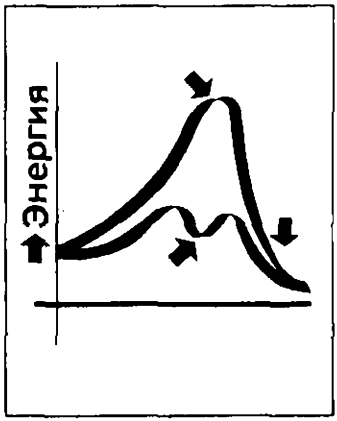
27. Чем отличается структура кристаллов LiF от структуры кристаллов Li и F_2? Какие виды связей существуют в этих кристаллах? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?

28. Электрический момент диполя молекул воды равен 1,86 D, а молекулы углекислого газа равен нулю. Объясните, чем это обусловлено. Нарисуйте схемы молекул и объясните разницу в электрических моментах их диполей.

29. Чем объяснить близкое совпадение физических свойств оксида углерода CO и азота N_2?

30. Объясните, почему при диссоциации фтороводородной кислоты образуются анионы HF_2^-.

2



ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава IV
Энергетика химических процессов. Химическое сродство

Глава V
Химическая кинетика и равновесие

Глава IV
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

В первых трех главах было рассмотрено строение вещества, взаимодействие между ядром и электронами, между атомами, ионами и молекулами.

Важной задачей химии является изучение процессов превращения веществ — химических реакций. В данной главе будут рассмотрены энергетические эффекты и направление химических реакций, возможность или невозможность самопроизвольного протекания химических процессов. Так как эти вопросы входят в круг задач, изучаемых химической термодинамикой, то вначале рассмотрим некоторые общие понятия этой науки: внутренняя энергия и энтальпия системы: термохимические законы и расчеты; энтальпия образования химических соединений и т. п.

§ IV.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СИСТЕМЫ

Химическая термодинамика изучает переходы химической энергии в другие формы — тепловую, электрическую и т. п., устанавливает количественные законы этих переходов, а также направление и пределы самопроизвольного протекания химических реакций при заданных условиях.

Объектом изучения в термодинамике является система. Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ, мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные системы состоят из одной фазы, гетерогенные — из двух или нескольких фаз. Фаза — это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор сульфата меди или нитрата калия. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы солей, то рассматриваемая система гетерогенна. Другим примером гомогенной системы может служить вода, но вода с плавающим в ней льдом система гетерогенная.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется определенным набором значений термодинамических параметров. К термодинамическим параметрам относятся температура, давление, плотность, концентрация и т. п. Изменение хотя бы только одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом. Термодинамическое состояние системы называют равновесным, если оно характеризуется постоянством термодинамических параметров во всех точках системы и не изменяется самопроизвольно (без затраты работы).

В химической термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях. Представим, что некоторая система Y переходит из равновесного состояния 1, характеризующегося температурой T_1 и давлением p_1, в равновесное состояние 2, характеризующееся температурой T_2 и давлением p_2. Изучение скорости процесса перехода системы Y из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 и его молекулярного механизма — область химической кинетики. Химическая термодинамика изучает систему в двух равновесных состояниях (конечном и начальном) и на этом основании определяет возможность (или невозможность) самопроизвольного течения процесса при заданных условиях в указанном направлении, характеризует энергетические изменения, происходящие в результате перехода, устанавливает значения температуры, давления, концентраций веществ в системе, при которых достигается максимальный выход продуктов реакции, и решает еще целый ряд очень важных вопросов. В зависимости от условий перехода системы из одного

состояния в другое в термодинамике различают изотермические, изобарические, изохорические и адиабатические процессы. Первые — протекают при постоянной температуре ($T=\text{const}$), вторые — при постоянном давлении ($p=\text{const}$), третьи — при постоянном объеме ($V=\text{const}$), четвертые — в условиях отсутствия обмена теплотой между системой и окружающей средой ($q=0$).

Химические реакции часто протекают в изобарно-изотермических условиях ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$). Такие условия соблюдаются, когда взаимодействия между веществами осуществляются в открытых сосудах без нагревания или при более высокой, но постоянной температуре. Иногда для химических реакций соблюдаются изохорно-изотермические условия ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$).

Внутренняя энергия системы. При переходе системы из одного состояния в другое изменяются некоторые ее свойства, в частности внутренняя энергия U.

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

Абсолютная внутренняя энергия системы не может быть определена, однако можно измерить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое. Величина ΔU считается положительной ($\Delta U>0$), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает.

Внутренняя энергия является термодинамической функцией состояния системы. Это значит, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает определенное присущее этому состоянию значение. Следовательно, изменение внутренней энергии не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется разностью значений внутренней энергии системы в этих двух состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \qquad \text{(IV.1)}$$

где U_2 и U_1 — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Теплота и работа. Система может обмениваться с внешней средой веществом и энергией в форме теплоты q и работы A. Если этого обмена нет, то систему называют *изолированной*. Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одного тела к другому.

Теплота является мерой энергии, переданной от одного тела к другому, за счет разницы температур этих тел. Эта форма

передачи энергии связана с хаотическими столкновениями молекул соприкасающихся тел. При соударениях молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Переноса вещества при этом не происходит.

Работа является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

Теплоту и работу измеряют в джоулях или килоджоулях. В химической термодинамике считают положительными теплоту, подводимую к системе, и работу, которую система совершает против внешних сил. Теплота и работа не являются функциями состояния системы и имеют значение только в процессе перехода системы из одного состояния в другое. Количество поглощенной (или выделенной) в процессе теплоты и совершенной работы зависят от способа проведения процесса, т. е. теплота и работа — функции пути.

Первый закон термодинамики. В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, выражаемый равенством

$$q = \Delta U + A, \qquad \text{(IV.2)}$$

которое означает, что теплота q, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешней средой. Уравнение (IV.2) — математическое выражение первого закона термодинамики.

Из первого закона термодинамики следует, что приращение внутренней энергии системы ΔU в любом процессе равно количеству сообщенной системе теплоты q за вычетом количества совершенной системой работы A; поскольку величины q и A поддаются непосредственному измерению, с помощью уравнения (IV.2) всегда можно рассчитать значение ΔU.

В первом законе термодинамики под работой A подразумевают сумму всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды. В эту сумму могут входить и работа против сил внешнего электрического поля, и работа против сил гравитационного поля, и работа расширения против сил внешнего давления, и другие виды работ.

Энтальпия системы. В связи с тем что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения, ее обычно выделяют из общей суммы:

$$A = A' + p\Delta V \ (p = \text{const}), \qquad \text{(IV.3)}$$

где A' — все виды работы, кроме работы расширения; p — внешнее давление; ΔV — изменение объема системы, равное разности $V_2 - V_1$ (V_2 — объем продуктов реакции, а V_1 — объем исходных веществ).

Если при протекании того или иного процесса работа расширения является единственным видом работы, уравнение (IV.3) принимает вид

$$A = p\Delta V. \qquad \text{(IV.4)}$$

Тогда математическое выражение первого закона термодинамики (IV.2) запишется так:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V, \qquad \text{(IV.5)}$$

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

С учетом того, что $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, уравнение (IV.5) можно преобразовать, сгруппировав величины U и V по индексам, относящимся к конечному и начальному состояниям системы:

$$q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad \text{(IV.6)}$$

Сумму $(U + pV)$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H:

$$H = U + pV. \qquad \text{(IV.7)}$$

Подставив энтальпию H в уравнение (IV.6), получим

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \qquad \text{(IV.8)}$$

т. е. теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы*.

Так же как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии системы определить экспериментально невозможно, но можно, измерив величину q_p, найти изменение энтальпии ΔH при переходе системы из одного состояния в другое. Величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$), если энтальпия системы возрастает. Поскольку значение ΔH определяется разностью $(H_2 - H_1)$ *и не зависит от пути и способа проведения процесса*, энтальпию, как и внутреннюю энергию, относят к термодинамическим функциям состояния системы.

Термодинамические функции состояния характеризуют термодинамические свойства вещества. К их числу наряду с внутренней энергией U и энтальпией H относятся *энтропия* S, энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G. Значения этих функций связаны с особенностями состава и внутреннего строения вещества, а также с внешними условиями: давлением, температурой, концентрацией растворенных веществ и т. п. Термодинамические функции состояния являются экстенсивными свойствами: их величины зависят от количества вещества. Именно поэтому ΔU, ΔH, ΔS, ΔF *и* ΔG *принято относить к одному молю* вещества и выражать в кДж/моль**, имея в виду, что и объем V в произведении pV [см. уравнение (IV.7)] — молярный объем газообразного вещества.

Если химическая реакция идет в автоклаве (изохорический процесс; $V = \text{const}$ и система не совершает работы, в том числе

---

* Это утверждение справедливо для тех процессов, в которых совершается только работа расширения [см. уравнение (IV.5)].

** ΔS измеряют в Дж/(моль·К).

и работы расширения, так как $\Delta V = 0$), то вся подведенная к системе теплота расходуется на приращение ее внутренней энергии:

$$q_V = \Delta U. \qquad \text{(IV.9)}$$

§ IV.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Тепловые эффекты химических реакций. Алгебраическую сумму поглощенной при реакции теплоты и совершенной работы за вычетом работы против сил внешнего давления ($p\Delta V$) называют тепловым эффектом химической реакции.

В соответствии с первым законом термодинамики (IV.2) тепловой эффект реакции (или просто теплота реакции), не являясь изменением функций состояния системы, зависит от пути и способа проведения процесса. Однако по крайней мере при соблюдении одного из двух условий теплота химической реакции не зависит от пути и способа осуществления взаимодействия:

1) если реакция протекает в изохорно-изотермических условиях и при этом не совершается работы ($A = 0$), то, согласно уравнению (IV.9), тепловой эффект этой реакции равен изменению внутренней энергии системы и, следовательно, не зависит от пути процесса:

$$q_{V,T} = \Delta U = U_2 - U_1, \qquad \text{(IV.10)}$$

где U_2 — внутренняя энергия продуктов реакции; U_1 — внутренняя энергия исходных веществ;

2) если реакция протекает в изобарно-изотермических условиях и при этом не совершается никакой работы, кроме работы расширения, то, согласно уравнению (IV.8), тепловой эффект этой реакции равен изменению энтальпии системы и, следовательно, не зависит от пути процесса:

$$q_{p,T} = \Delta H = H_2 - H_1, \qquad \text{(IV.11)}$$

где H_2 — энтальпия продуктов реакции; H_1 — энтальпия исходных веществ.

Термохимические законы. Независимость теплоты химической реакции от пути процесса при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ была установлена в первой половине XIX в. русским ученым Г. И. Гессом: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

Закон Гесса справедлив для тех взаимодействий, которые протекают в изобарно-изотермических (или изохорно-изотерми-

ческих) условиях при том, что единственным видом совершаемой работы является работа против сил внешнего давления.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. В термохимии используется упрощенное представление о тепловом эффекте химической реакции, отвечающее условиям его независимости от пути процесса. Это теплота q_T, подведенная к системе в процессе реакции (или выделившаяся в результате реакции) при постоянной температуре.

Если теплота подводится к системе ($q_T > 0$), реакцию называют эндотермической, если же теплота выделяется в окружающую среду ($q_T < 0$), реакцию называют экзотермической.

Закон Гесса — основной закон термохимии, и это в значительной мере определяет круг химических взаимодействий, рассматриваемых в термохимии. Термодинамика реакций, в результате которых совершается, например, электрическая работа (токообразующие реакции), рассматривается в электрохимии, так как их тепловые эффекты не могут быть вычислены по закону Гесса: их теплоты являются функциями пути. То же самое относится и к любым другим химическим процессам, не отвечающим основному закону термохимии.

Термохимия прежде всего изучает изобарно-изотермические реакции, в результате которых совершается только работа расширения $p\Delta V$. Тепловой эффект таких реакций $q_{p,T}$ равен изменению энтальпии системы ΔH.

Уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты, называются термохимическими уравнениями. Поскольку от агрегатных состояний веществ зависит состояние системы в целом, в термохимических уравнениях с помощью буквенных индексов (к), (ж), (р) или (г) обозначаются состояния веществ (кристаллическое, жидкое, растворенное и газообразное). Также указывается аллотропная модификация вещества, если существуют несколько таких модификаций. Если агрегатное состояние вещества или его модификация при заданных условиях очевидны, буквенные индексы могут опускаться. Так, например, при атмосферном давлении и комнатной температуре водород и кислород газообразны (это очевидно), а образующийся при их взаимодействии продукт реакции H_2O может быть жидким и газообразным (водяной пар). Поэтому в термохимическом уравнении реакции должно быть указано агрегатное состояние H_2O:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O\ (ж) \text{ или } H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O\ (г).$$

От агрегатного состояния продукта реакции зависит тепловой эффект процесса: $q_1 = -285{,}84$ кДж; $q_2 = -241{,}84$ кДж.

В термохимии используют две формы записи термохимических уравнений реакций*. В настоящее время более принято указы-

вать тепловой эффект реакции в виде изменения энтальпии ΔH, равного теплоте изобарно-изотермического процесса $q_{p,T}$**. Часто изменение энтальпии записывается как ΔH^0_T или ΔH^0_{298}. Верхний индекс 0 означает стандартную величину теплового эффекта реакции, а нижний — температуру, при которой идет взаимодействие. Ниже приведены примеры термохимических уравнений нескольких реакций:

$$2C_6H_6\ (ж) + 15O_2 = 12CO_2 + 6H_2O\ (ж),\ \Delta H^0_{298} = -6535{,}4\ кДж \qquad (а)$$

$$2C\ (графит) + H_2 = C_2H_2,\ \Delta H^0_{298} = 226{,}7\ кДж, \qquad (б)$$

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3\ (г),\ \Delta H^0_{298} = -92{,}4\ кДж. \qquad (в)$$

В реакциях (а) и (в) энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$). Эти реакции экзотермические. В реакции (б) энтальпия увеличивается ($\Delta H > 0$); реакция эндотермическая. Во всех трех примерах величина ΔH относится к тому числу молей веществ, которое определено уравнением реакции. Чтобы тепловой эффект реакции был выражен в кДж/моль одного из исходных веществ или продуктов реакции, в термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты:

$$C_6H_6\ (ж) + 7\frac{1}{2}O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\ (ж),\ \Delta H^0_{298} = -3267{,}7\ кДж,$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3\ (г),\ \Delta H^0_{298} = -46{,}2\ кДж.$$

Тепловые эффекты фазовых превращений. Фазовые превращения часто сопутствуют химическим реакциям. Однако тепловые эффекты фазовых превращений, как правило, меньше тепловых эффектов химических реакций. Ниже приведены примеры термохимических уравнений некоторых фазовых превращений:

$$H_2O\ (ж) \xrightarrow{\text{парообразование}} H_2O\ (г),\ \Delta H^0_{298} = 44{,}0\ кДж/моль,$$

$$H_2O\ (ж) \xrightarrow{\text{парообразование}} H_2O\ (г),\ \Delta H^0_{373} = 40{,}9\ кДж/моль,$$

$$Br_2\ (ж) \xrightarrow{\text{парообразование}} Br_2\ (г),\ \Delta H^0_{373} = 30{,}9\ кДж/моль,$$

$$H_2O\ (к) \xrightarrow{\text{плавление}} H_2O\ (ж),\ \Delta H^0_{298} = 6{,}0\ кДж/моль,$$

$$NaOH\ (к) \xrightarrow{\text{плавление}} NaOH\ (ж),\ \Delta H^0_{595} = 6{,}36\ кДж/моль,$$

$$I_2\ (к) \xrightarrow{\text{сублимация}} I_2\ (г),\ \Delta H^0_{298} = 62{,}24\ кДж/моль.$$

---

* Широко распространена форма записи (ее называют термохимической), когда теплота реакции вносится в правую часть термохимического уравнения реакции. При этом вводится представление о некоторой величине теплоты Q, равной по значению, но обратной по знаку тепловому эффекту реакции:

$$Q_{V,T} = -q_{V,T} = -\Delta U,\ Q_{p,T} = -q_{p,T} = -\Delta H.$$

Именно эта величина Q вносится в правую часть термохимического уравнения, например:

$$C_6H_6(ж) + 7\frac{1}{2}O_2 = 6CO_2 + 3H_2O(ж) + 3267{,}7\ кДж,$$

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3(г) + 46{,}2\ кДж$$

** В дальнейшем будем придерживаться именно этой формы записи.

Переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое всегда сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$):

$$Sb(\text{аморф}) \rightarrow Sb(\text{к}),\ \Delta H^0_{298} = -10{,}62\ \text{кДж/моль},$$

$$B_2O_3(\text{аморф}) \rightarrow B_2O_3(\text{к}),\ \Delta H^0_{298} = -25{,}08\ \text{кДж/моль}.$$

Более значительны тепловые эффекты тех фазовых превращений которые протекают при атмосферном давлении и температурах, *сильно отличающихся от комнатной*. Так, например,

$$Ag(\text{ж}) \xrightarrow{\text{парообразование}} Ag(\text{г}),\ \Delta H^0_{2440} = 251{,}2\ \text{кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатных состояний и модификаций исходных веществ и продуктов реакции. И если, например, взаимодействие иода с водородом, которое протекает по уравнению $^1/_2I_2 + {}^1/_2H_2 = HI$, может сопровождаться или поглощением теплоты $\Delta H = 25{,}94$ кДж/моль, или ее выделением $\Delta H = -5{,}18$ кДж/моль, то это значит, что в первой реакции участвует кристаллический иод, а во второй — газообразный:

$$\frac{1}{2}I_2(\text{к}) + \frac{1}{2}H_2(\text{г}) = HI(\text{г}),\qquad \Delta H^0_{298} = 25{,}94\ \text{кДж/моль},$$

$$\frac{1}{2}I_2(\text{г}) + \frac{1}{2}H_2(\text{г}) = HI(\text{г}),\qquad \Delta H^0_{298} = -5{,}18\ \text{кДж/моль}.$$

§ IV.3. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Энтальпия образования химических соединений. *Энтальпией* (теплотой) образования химического соединения ΔH_T называется изменение энтальпии в процессе получения моль этого соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре*.

Важным термодинамическим представлением является понятие о *стандартном состоянии вещества*. *Стандартным состоянием* вещества, находящегося в конденсированной фазе (твердой или жидкой), называется его реальное состояние при данной температуре и давлении 101 кПа.

Стандартным состоянием газообразного вещества при данной температуре является состояние газа, давление которого 101 кПа*, при условии, что газ обладает свойствами, присущими ему при той же температуре и бесконечно малом давлении.

Стандартным состоянием растворенного вещества при данной температуре будет его состояние, отвечающее концентрации 1 моль/л** при условии, что раствор обладает свойствами, кото-

---

* По решению IUPAC за стандартную принята температура 298,16 К.

** Отклонения свойств реальных газов и растворов от идеальных учитываются заменой давления газа и концентрации растворенного вещества фугитивностью f и активностью a соответственно. Это позволяет применять законы идеальных систем к реальным.

рые он имел бы при той же температуре и бесконечно большом разбавлении. В стандартном состоянии вещество может быть при любой температуре.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования химического соединения $\Delta H^0_{T,\text{обр}}$ называют изменение энтальпии в процессе образования одного моля этого соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях и термодинамически устойчивых при данной температуре фазах и модификациях (табл. IV.1).

Таблица IV.1. **Стандартные энтальпии образования некоторых простых веществ и соединений при 298,16 К**

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298,\text{обр}}$, кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298,\text{обр}}$, кДж/моль
Ag	к	0	H_2O	г	−241,84
AgCl	к	−126,80	H_2O	ж	−285,84
Al	к	0	H_2O_2	ж	−187,00
Al_2O_3	корунд	−1675,0	HCl	г	−92,30
Br_2	ж	0	H_2SO_4	ж	−811,30
Br_2	г	30,92	HNO_3	ж	−173,00
C	алмаз	1,90	NO_2	г	33,90
C	графит	0	N_2O_4	г	9,40
CO	г	−110,50	Na_2O	к	−430,60
CO_2	г	−393,51	NaOH	к	−426,60
CH_4	г	−74,85	NaCl	к	−410,90
C_2H_2	г	226,75	O_2	г	0
C_2H_4	г	52,28	Cu_2O	к	−167,40
CH_3OH	ж	−238,70	CuO	к	−165,30
C_6H_6	ж	49,04	MnO_2	к	−519,65
C_6H_6	г	82,93	$FeSO_4$	к	−922,57
Cl_2	г	0	$PtCl_2$	к	−118,00
H_2	г	0	$PtCl_4$	к	−226,00

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях. Так, например, нулю равны стандартные теплоты образования жидкого брома (а не газообразного) и графита (а не алмаза). Стандартная энтальпия образования соединения — мера его термодинамической устойчивости, прочности, количественное выражение энергетических свойств соединения. Эта термодинамическая функция характеризуется периодичностью и может быть ориентировочно оценена для какого-либо соединения так же, как и любое другое свойство. На рис. IV.1 представлена взаимосвязь между стан-

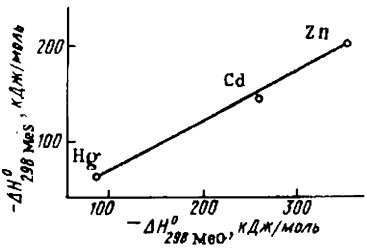


Рис. IV.1. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования оксидов и сульфидов элементов подгруппы цинка при 298 К

дартными энтальпиями образования оксидов и сульфидов элементов подгруппы цинка при 298 К. Прямая на рис. IV.I четко указывает на закономерное изменение стандартных энтальпий образования оксидов и сульфидов в ряду Zn—Cd—Hg.

Термохимические расчеты. В основе большинства термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования исходных веществ.*

Используя при термохимических расчетах следствие из закона Гесса, надо иметь в виду, что при алгебраическом суммировании следует учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Так, для уравнения реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект ΔH равен

$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{обр. C}} + d\Delta H_{\text{обр. D}}) - (a\Delta H_{\text{обр. A}} + b\Delta H_{\text{обр. B}}). \qquad \text{(IV.12)}$$

Уравнение (IV.12) позволяет определять как тепловой эффект реакции по известным энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции, так и одну из энтальпий образования, если известны тепловой эффект реакции и все остальные энтальпии образования.

Пример. 1. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $^1/_2Na_2O(к) + {}^1/_2H_2O(ж) = NaOH(к)$, если известны стандартные энтальпии образования веществ (см. табл. IV.1). Запишите термохимическое уравнение реакции.

Решение. На основании следствия из закона Гесса (IV.12) можно записать

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298.\text{обр.NaOH}} - \left(\frac{1}{2}\Delta H^0_{298.\text{обр.}\,Na_2O} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{298.\text{обр.}\,H_2O}\right).$$

Подставив значения стандартных энтальпий образования веществ с учетом их агрегатных состояний, получим для 1 моль NaOH:

$$\Delta H^0_{298} = -426{,}60 + 215{,}30 + 142{,}92 = -68{,}38 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, термохимическое уравнение реакции имеет вид

$$^1/_2Na_2O(к) + {}^1/_2H_2O(ж) = NaOH(к), \qquad \Delta H^0_{298} = -68{,}38 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. Стандартный тепловой эффект реакции $2A + B = 2C$ равен 150 кДж/моль B. Рассчитайте стандартную теплоту (энтальпию) образования вещества A, если $\Delta H^0_{298.\text{обр B}} = -45$ кДж/моль и $\Delta H^0_{298\,\text{обр C}} = -60$ кДж/моль.

Решение. На основании следствия из закона Гесса (IV. 12) для рассматриваемой реакции имеем

$$\Delta H^0_{298} = 2\Delta H^0_{298\,\text{обр C}} - (2\Delta H^0_{298\,\text{обр A}} + \Delta H^0_{298\,\text{обр B}}).$$

Подставив в это выражение значения ΔH, определим $\Delta H^0_{298\,\text{обр A}}$:

$$\Delta H^0_{298\,\text{обр A}} = {}^1/_2\,(-150 - 120 + 45) = -112{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект химической реакции является энергетическим эффектом процесса, протекающего при постоянной температуре. Пользуясь справочными данными, которые относятся к

298 К, можно рассчитать тепловые эффекты реакций, протекающих при этой температуре*.

Энтальпия есть возрастающая функция температуры, непрерывная во всей области изменения последней, когда существует данная фаза. Зависимость теплот химических реакций от температуры была изучена Кирхгофом. Если известен стандартный тепловой эффект реакции, то ΔH_T^0 можно рассчитать по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT, \qquad \text{(IV.13)}$$

где ΔH_{298}^0 — стандартный тепловой эффект реакции при $T = 298{,}16$ К; ΔH_T^0 — стандартный тепловой эффект реакции при температуре T; Δc_p — разность молярных изобарных теплоемкостей** всех продуктов реакции и молярных изобарных теплоемкостей всех исходных веществ.

Расчеты по уравнению Кирхгофа показывают, что в том интервале температур, который может иметь практическое значение, изменение величины теплового эффекта реакции невелико. Так, например, тепловой эффект реакции $Cu(к) + {}^1/_2O_2(г) = CuO(к)$, протекающий при $p = 101$ кПа, меняется с температурой следующим образом:

$T_1 = 298$ К; $\Delta H_{298}^0 = -156{,}9$ кДж/моль,
$T_2 = 500$ К; $\Delta H_{500}^0 = -155{,}5$ кДж/моль,
$T_3 = 1\,000$ К; $\Delta H_{1000}^0 = -149{,}5$ кДж/моль.

Тепловой эффект процесса ${}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO(г)$ при повышении температуры от 298 до 4000 К изменяется на 2,0 кДж/моль. Еще меньше влияние давления на тепловой эффект реакции. Так, для реакции синтеза аммиака из азота и водорода (все реагенты — газы) различие между значениями ΔH_T при $p = 101$ кПа и $p = 50$ МПа не превышает 5 %. Поэтому при выполнении термохимических расчетов, допуская обычно незначительную ошибку, можно пользоваться стандартными значениями теплот образования даже тогда, когда условия протекания процесса отличаются от стандартных.

§ IV.4. ЭНТРОПИЯ. НАПРАВЛЕНИЕ И ПРЕДЕЛ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Многие процессы осуществляются самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне. В результате их может быть получена работа против внешних сил, пропорциональная происшедшему измене-

* Для большого числа неорганических и органических соединений в справочной литературе имеются данные не только о стандартных теплотах образования при 298,16 К, но и об их зависимости от температуры ($\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0$).

** $c_p \equiv (\partial H/\partial T)_p$.

нию энергии системы. Так, самопроизвольно вода стекает по наклонному желобу или теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому. В принципе при всяком самопроизвольном процессе может совершаться полезная работа: падающая с высоты вода может вращать турбину, переданная от топлива к воде теплота может генерировать водяной пар. В ходе самопроизвольного процесса система теряет способность производить полезную работу.

Самопроизвольный процесс не может протекать в обратном направлении так же самопроизвольно, как в прямом. Так, вода не может сама по себе перетекать вверх по наклонному желобу, а теплота не может сама по себе переходить от холодного тела к горячему. Чтобы перекачать воду наверх или передать теплоту от холодной части системы к горячей, необходимо совершить работу над системой. К процессам, обратным по отношению к самопроизвольным, применяется термин «несамопроизвольные».

При изучении химических взаимодействий очень важно оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания при заданных условиях, выяснить химическое сродство веществ*. Должен быть критерий, с помощью которого можно было бы установить принципиальную осуществимость, направление и пределы самопроизвольного течения реакции при тех или иных температурах и давлениях. Первый закон термодинамики такого критерия не дает. Тепловой эффект реакции не определяет направления процесса: самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции. Так, например, самопроизвольно идет процесс растворения нитрата аммония NH_4NO_3(к) в воде, хотя тепловой эффект этого процесса положителен: $\Delta H^0_{298} > 0$ (процесс эндотермический), и в то же время невозможно осуществить при $T = 298{,}16$ К и $p = 101$ кПа синтез *н*-гептана C_7H_{16}(ж), несмотря на то, что стандартная теплота его образования отрицательна: $\Delta H^0_{298\text{обр}} < 0$ (процесс экзотермический).

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах дает второй закон термодинамики. Прежде чем перейти к рассмотрению этого закона, введем представление о термодинамической функции состояния системы, называемой энтропией.

Энтропия. Для характеристики состояния некоторого количества вещества, являющегося совокупностью очень большого числа молекул, можно или указать температуру, давление и другие термодинамические параметры состояния системы, или указать мгновенные координаты каждой молекулы (x_i, y_i, z_i) и скорости перемещения по всем трем направлениям (v_{x_i}, v_{y_i}, v_{z_i}). В первом случае охарактеризовывается макросостояние системы, во втором — микросостояние. Каждому макросостоянию отвечает ог-

* «Химическое сродство» как стремление веществ к взаимодействию — термин, восходящий к алхимии и дошедший до наших дней.

ромное число микросостояний. Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние, называют *термодинамической вероятностью состояния системы* и обозначают W.

Термодинамическая вероятность состояния системы, состоящей всего из 10 молекул газа, примерно 1000, а ведь только в 1 см^3 газа содержится $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул (н. у.). Чтобы перейти к более удобным для восприятия и расчетов числам, в термодинамике используют не величину W, а ее логарифм $\ln W$. Последнему можно придать размерность (Дж/К), умножив на константу Больцмана k:

$$k \ln W = S. \qquad (IV.14)$$

Величину S называют энтропией системы.

Энтропия — термодинамическая функция состояния системы и ее величина зависит от количества рассматриваемого вещества. Поэтому целесообразно относить величину энтропии к одному молю вещества [Дж/(моль·К)] и выражать как

$$R \ln W = S, \qquad (IV.15)$$

где $R = kN_A$ — молярная газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро.

Из уравнения (IV.15) следует, что энтропия системы увеличивается пропорционально логарифму термодинамической вероятности состояния W. Это соотношение лежит в основе современной статистической термодинамики.

Представим себе один моль воды (18 гH_2O) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Пусть W (ж) — термодинамическая вероятность состояния этой системы. При понижении температуры до 0 °С вода замерзает, превращается в лед; при этом молекулы H_2O как бы закрепляются в узлах кристаллической решетки и термодинамическая вероятность состояния системы уменьшается: $W(к) < W(ж)$. Следовательно, падает и энтропия системы: $S_{H_2O(к)} < S_{H_2O(ж)}$. Наоборот, при повышении температуры до 100 °С вода закипает, превращается в пар; при этом термодинамическая вероятность состояния системы увеличивается (молекулы H_2O в паре имеют большую скорость, чем в жидкой воде): $W(г) > W(ж)$. Следовательно, растет и энтропия системы $S_{H_2O(г)} > S_{H_2O(ж)}$. Итак, при $p = \text{const}$ энтропия является функцией температуры T, причем температура замерзания и температура кипения воды — это те точки, в которых энтропия изменяется особенно резко, скачкообразно.

На рис. IV.2 представлена зависимость энтропии H_2O от температуры T при $p = 101$ кПа. Первый в направлении роста температуры энтропийный скачок отвечает температуре плавления льда (0 °С).

$\Delta S^0_{273,16}$ — изменение энтропии при переходе $H_2O(к) \rightarrow H_2O(ж)$ ($\Delta S^0_{пл}$). Второй энтропийный скачок отвечает температуре кипения воды (100 °С); $\Delta S^0_{373,16}$ — изменение энтропии при переходе

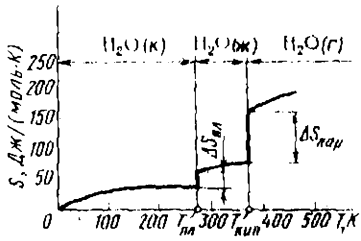


Рис. IV.2. Зависимость энтропии H_2O от температуры

$H_2O\,(ж) \rightarrow H_2O\,(г)$ $(\Delta S^0_{исп})$. Изменение термодинамической вероятности состояния всегда больше при переходе вещества из жидкого состояния в газообразное, чем из твердого состояния в жидкое, поэтому и $\Delta S^0_{исп} > \Delta S^0_{пл}$.

Итак, энтропия S является мерой неупорядоченности состояния системы. Связь энтропии с неупорядоченностью состояния можно показать на многих примерах. Воспользуемся стандартными энтропиями S^0 при 298 К, чтобы показать, как изменяется энтропия с ростом неупорядоченности состояния:

Вещество	Br_2 (ж)	Br_2 (г)	I_2 (к)	I_2 (г)
Энтропия S^0_{298}, Дж/(моль·К)	152,3	245,35	116,73	260,58

«Носителями» энтропии являются газы. Если при реакции увеличивается число молей газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при реакции $CaCO_3(к) = CaO(к) + CO_2(г)$ стандартная энтропия системы возрастает на 160,4 Дж/(моль·К).

В табл. IV.2 приведены значения S^0_{298} некоторых веществ (следует обратить внимание на то, что известны абсолютные значения энтропии веществ, в то время как абсолютные значения функции U и H неизвестны).

Изменение энтропии (ΔS) при химических реакциях опреде-

Таблица IV.2. **Стандартные энтропии некоторых простых веществ и соединений при 298,16 К**

Вещество	Состояние	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
Ag	к	42,69	H_2O	г	188,74
AgCl	к	96,07	H_2O	ж	69,96
Al	к	28,31	H_2O_2	ж	109,49
Al_2O_3	корунд	50,94	HCl	г	186,70
Br_2	ж	152,30	H_2SO_4	ж	156,90
Br_2	г	245,35	HNO_3	ж	156,16
C	алмаз	2,38	NO_2	г	240,00
C	графит	5,74	N_2O_4	г	304,00
CO	г	197,40	Na_2O	к	71,10
CO_2	г	213,60	NaOH	к	64,18
CH_4	г	186,19	NaCl	к	72,36
C_2H_2	г	200,80	O_2	г	205,00
C_2H_4	г	219,40	Cu_2O	к	96,23
CH_3OH	ж	126,70	CuO	к	42,64
C_6H_6	ж	173,20	MnO_2	к	53,14
C_6H_6	г	269,20	$FeSO_4$	к	107,53
Cl_2	г	223,00	$PtCl_2$	к	130,00
H_2	г	130,60	$PtCl_4$	к	209,00

ляется разностью $S_2 - S_1$, в которой S_2 — сумма энтропий всех продуктов реакции, а S_1 — сумма энтропий всех исходных веществ.

Направление и предел протекания процессов в изолированных системах. Второй закон термодинамики. Изолированные системы не обмениваются с внешней средой ни теплотой, ни работой. На основании уравнения (IV.12) можно утверждать, что при $q = 0$ и $A = 0$ величина ΔU тоже равна нулю, т. е. внутренняя энергия изолированной системы постоянна ($U = \text{const}$); постоянен и ее объем ($V = \text{const}$)*. В изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы: $\Delta S > 0$ ($\Delta S = S_2 - S_1$); при этом пределом самопроизвольного течения процесса является достижение максимальной для данных условий энтропии $S_{U,V}^{\max}$ и тем самым равенства $\Delta S = 0$.

Рассмотренное положение представляет одну из формулировок второго закона термодинамики (закон имеет статистический характер, т. е. применим лишь к системам, состоящим из очень большого числа частиц). Требование постоянства внутренней энергии и объема системы исключает использование энтропии как критерия направления и предела протекания химических реакций, при которых внутренняя энергия веществ неизбежно меняется, а также совершается работа расширения против внешнего давления.

Энтропийный и энтальпийный факторы химических реакций, протекающих в изобарно-изотермических условиях. Движущей силой процесса, протекающего в изобарно-изотермических условиях, может быть или стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т. е. выделить теплоту в окружающую среду, уменьшить энтальпию ($\Delta H < 0$)**, или стремление системы перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, т. е. увеличить энтропию ($\Delta S > 0$). Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$, то рост энтропии становится его единственной движущей силой. И наоборот, при условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой процесса является убыль энтальпии. В связи с этим можно говорить об энтальпийном ΔH и энтропийном $T\Delta S$ факторах процесса. Наиболее устойчивое состояние системы соответствует равенству

$$\Delta H = T\Delta S. \qquad \text{(IV.16)}$$

Вывести систему из равновесного состояния можно только внешним воздействием (изменением температуры и т. п.).

Следует отметить, что энтропия как термодинамическая функция для обратимых

$$dq/T = dS \qquad \text{(IV.17)}$$

* Если $A = p\Delta V = 0$, то и $\Delta V = 0$, т. е. объем изолированной системы постоянен.

** В изохорно-изотермических условиях $\Delta U < 0$.

и необратимых

$$dq/T < dS \qquad \text{(IV.17 A)}$$

процессов была введена Клаузиусом в 1865 г.

Размерность энтропии совпадает с размерностью *теплоемкости, однако отсюда* не следует аналогия их физического смысла. Теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимой для нагревания тела на 1 К, а энтропия количество рассеянной энергии, *отнесенной* к 1 К.

§ IV.5. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Максимальная работа. Голландский физико-химик Вант-Гофф предложил новую теорию химического сродства, которая, не объясняя природы химического сродства, ограничивается указанием *способа его измерения*, т. е. дает количественную оценку химическому сродству.

Вант-Гофф использует в качестве меры химического сродства максимальную работу A_V^{max} или A_p^{max} для реакций, протекающих при V, $T = \text{const}$ *или* p, $T = const$ *соответственно**.

Максимальная работа равна энергии, которую нужно приложить к системе, чтобы остановить реакцию, т. е. преодолеть силы химического сродства. Поскольку реакция протекает в направлении совершения положительной *максимальной работы*, знак A_V^{max} *или* A_p^{max} *определяет* направление самопроизвольного течения химического взаимодействия.

Максимальная работа при постоянном объеме равна

$$A_V^{max} = -\Delta U + T\Delta S \qquad \text{(IV.18)}$$

или

$$A_V^{max} = -(U_2 - U_1) + T(S_2 - S_1) = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)]. \qquad \text{(IV.18 A)}$$

Разность $(U - TS)$ называют энергией Гельмгольца *системы* и обозначают буквой F. Таким образом,

$$A_V^{max} = -\Delta F. \qquad \text{(IV.19)}$$

Максимальная работа при постоянном давлении равна

$$A_p^{max} = -\Delta H + T\Delta S \qquad \text{(IV.20)}$$

или

$$A_p^{max} = -(H_2 - H_1) + T(S_2 - S_1) = -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)] \qquad \text{(IV.20 a)}$$

Разность $(H - TS)$ называют энергией Гиббса системы и обозначают буквой G. Таким образом,

$$A_p^{max} = -\Delta G. \qquad \text{(IV.21)}$$

---

* Работа, которая может быть произведена системой, является наибольшей *при обратимых процессах*. Ее называют максимальной работой.

Энергия Гиббса химической реакции. Энергия Гиббса G — термодинамическая функция состояния системы (кДж/моль). Изменение энергии Гиббса в системе при протекании химической реакции ΔG называют энергией Гиббса химической реакции. Согласно уравнениям (IV.20) и (IV.21),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad \text{(IV.22)}$$

где ΔG, ΔH и ΔS — изменение соответствующих термодинамических функций в ходе реакции, протекающей при $p = \text{const}$ и температуре T.

Исходя из (IV.21), энергия Гиббса химической реакции характеризует направление и предел самопроизвольного протекания реакции в условиях постоянства температуры и давления.

Энергия Гельмгольца химической реакции. Энергия Гельмгольца также является термодинамической функцией состояния системы (кДж/моль). Изменение энергии Гельмгольца в системе при протекании реакции называют энергией Гельмгольца химической реакции. Согласно (IV.18) и (IV.19),

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \qquad \text{(IV.23)}$$

где ΔF, ΔH и ΔS — изменение соответствующих термодинамических функций в ходе реакции, протекающей при $V = \text{const}$ и температуре T.

Величина ΔF [см. уравнение (IV.19)] характеризует направление и предел самопроизвольного течения реакций в изохорно-изотермических условиях.

На рис. IV.3 приведены соотношения между основными термодинамическими функциями состояния системы.

Энергия Гиббса образования химических соединений. Энергия Гиббса химической реакции ΔG, являясь изменением термодинамической функции состояния системы G, может быть вычислена по разности

$$\Delta G = G_2 - G_1 \qquad \text{(IV.24)}$$

(индексы «2» и «1» относятся к конечному и начальному состояниям системы соответственно). При расчете энергии Гиббса химической реакции ΔG по уравнению (IV.24) следует иметь в виду, что G_2 — сумма энергий Гиббса образования всех продуктов реакции, а G_1 — сумма энергий Гиббса образования всех исходных веществ*. Стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG_T^0 вычисляют по разности сумм стандартных энергий Гиббса образования $\Delta G_{T,\text{обр}}^0$ продуктов реакции и исходных веществ.

Стандартной энергией Гиббса образования химического соединения $\Delta G_{T,\text{обр}}^0$ называют энергию Гиббса реакции образования одного моля этого соединения, находящегося в стандартном состоянии, из соответствую-

* При вычислении G_2 и G_1 учитывают стехиометрию процесса.

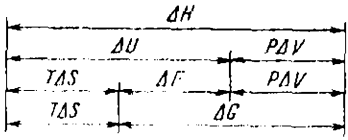


Рис. IV.3. Соотношение важнейших термодинамических функций

щих простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях и термодинамически устойчивых при данной температуре фазах и модификациях (табл. IV.3).

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях и 298,16 К.

Направление и пределы самопроизвольного течения химических реакций. В соответствии с (IV.19) и (IV.21) положительной максимальной работе A_V^{max} или A_p^{max} отвечают отрицательные значения энергии Гельмгольца ΔF и энергии Гиббса ΔG химических реакций. Иными словами, при постоянных температуре и давлении реакция протекает самопроизвольно в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса системы ($G_2 < G_1$). Поэтому условием самопроизвольного течения химической реакции при заданных p и T является неравенство

$$\Delta G_{p,T} < 0. \qquad \text{(IV.25)}$$

Пределом самопроизвольного течения реакции при p, T = = const, т. е. условием равновесия, служит достижение минимального для данных p и T значения функции G ($G_{p,T}^{min}$).

При постоянных температуре и объеме реакция протекает самопроизвольно в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гельмгольца системы ($F_2 < F_1$). Поэтому условием само-

Таблица IV.3. **Стандартные энергии Гиббса образования некоторых простых веществ и соединений при 298,16 К**

Вещество	Состояние	$\Delta G^\circ_{298,\text{обр}}$, кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta G^\circ_{298,\text{обр}}$, кДж/моль
Ag	к	0	H_2O	ж	−237,40
AgCl	к	−109,90	H_2O	г	−228,76
Al	к	0	H_2O_2	ж	−120,37
Al_2O_3	корунд	−1583,32	HCl	г	−94,86
Br_2	ж	0	H_2SO_4	ж	−690,75
Br_2	г	3,14	HNO_3	ж	−80,90
C	алмаз	2,83	NO_2	г	−37,62
C	графит	0	N_2O_4	г	−81,19
CO	г	−137,23	Na_2O	к	−377,38
CO_2	г	−394,64	NaOH	к	−380,45
CH_4	г	−50,85	NaCl	к	−384,30
C_2H_2	г	166,91	O_2	г	0
C_2H_4	г	−13,10	Cu_2O	к	−143,09
CH_3OH	ж	−167,22	CuO	к	−129,46
C_6H_6	ж	124,43	MnO_2	к	−465,99
C_6H_6	г	129,08	$FeSO_4$	к	−820,32
Cl_2	г	0	$PtCl_2$	к	−156,74
H_2	г	0	$PtCl_4$	к	−228,28

произвольного течения химической реакции при заданных V и T является неравенство

$$\Delta F_{V,T} < 0. \qquad \text{(IV.26)}$$

Пределом самопроизвольного течения реакции при V, T = = const, т. е. условием равновесия, служит достижение минимального для данных V и T значения функции F ($F^{(равн)}_{V,T}$).

Если при p, T = const изменению химического состава системы отвечает возрастаение энергии Гиббса ($G_2 > G_1$), то это значит, что самопроизвольная реакция не идет. Неравенство

$$\Delta G_{p,T} > 0 \qquad \text{(IV.27)}$$

означает, что реакция может идти самопроизвольно только в обратном направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса системы. Рассчитать стандартную энергию Гиббса химической реакции при 298,16 К ΔG^0_{298} и тем самым выяснить знак изменения функции G несложно.

Так, например, используя данные, приведенные в табл. IV.3, можно рассчитать стандартную энергию Гиббса реакции $Na_2O(к) + H_2O(ж) = 2NaOH(к)$ при 298,16 К (для 1 моль Na_2O):

$$\Delta G^0_{298} = 2\Delta G^0_{298,\text{обр NaOH(к)}} - \Delta G^0_{298,\text{обр Na}_2\text{O(к)}} - \Delta G^0_{298,\text{обр H}_2\text{O(ж)}} = \\ = 2(-380{,}45) + 377{,}38 + 237{,}40 = -146{,}12 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение энергии Гиббса реакции удовлетворяет неравенству (IV.25). Это значит, что при 101 кПа и 298 К процесс взаимодействия оксида натрия с водой может протекать самопроизвольно в направлении получения NaOH(к).

Однако стандартная энергия Гиббса химической реакции ΔG^0_T не может быть критерием направления или предела самопроизвольного протекания химического взаимодействия в условиях, отличных от стандартных. Нельзя также подменять величину ΔG^0_T величиной ΔG^0_{298}. Все это несколько затрудняет использование энергии Гиббса для оценки процессов, протекающих в реальных условиях.

Из уравнения (IV.22) следует, что при T = const энергия Гиббса химической реакции ΔG тем меньше, чем меньше ΔH и чем больше ΔS. Наибольшее химическое сродство веществ друг к другу проявляется в реакциях, протекающих с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и сопровождающихся ростом энтропии системы ($\Delta S > 0$). Из уравнения (IV.22) следует также, что самопроизвольно не могут осуществляться эндотермические процессы ($\Delta H > 0$), протекающие с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), так как при этом величина ΔG всегда положительна. Эндотермические взаимодействия ($\Delta H > 0$) могут самопроизвольно идти только при условии $T\Delta S > \Delta H$. Таким взаимодействиям способствует повышение температуры, так как при этом увеличивается значение энтропийного фактора процесса $T\Delta S$.

Итак, любая реакция при постоянных температуре и давлении протекает самопроизвольно в направлении убыли энергии Гиббса.

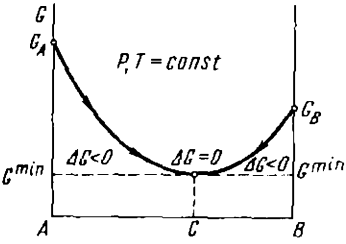


Рис. IV.4. Изменение энергии Гиббса в системе $A \rightleftarrows B$

Пределом этой убыли является минимальное значение G, отвечающее *состоянию равновесия системы*. Состояние равновесия наиболее устойчиво, и всякое отклонение от него требует затраты энергии (не может быть самопроизвольным). На рис. IV.4 представлена зависимость энергии Гиббса G системы $A \rightleftarrows B$ от состава реакционной смеси. Точке A отвечает состав 100% вещества A, а точке B — 100% вещества B. Процесс $A \rightarrow B$ идет самопроизвольно до тех пор, пока величина энергии Гиббса системы падает от G_A до G^{min}. Процесс $B \rightarrow A$ идет самопроизвольно до тех пор, пока величина G падает от G_B до G^{min}. Точка C на оси абсцисс, отвечающая минимальному значению энергии Гиббса G^{min}, определяет равновесный состав смеси при заданных условиях (p, T). Состояние равновесия характеризуется равенством

$$\Delta G_{p\,T} = 0. \qquad \text{(IV.28)}$$

В уравнении (IV.28) нельзя подменять величину энергии Гиббса реакции $\Delta G_{p,T}$, протекающей при некоторых p и T легко вычисляемой по справочным данным, величиной стандартной энергии Гиббса реакции ΔG^0_{298}. Равенство $\Delta G^0_{298} = 0$ не является условием равновесия процесса, протекающего в реальных условиях.

Константа равновесия. Точка C на рис. IV.4, отвечающая условию (IV.28), определяет равновесный состав реакционной смеси в системе $A \rightleftarrows B$ *при некоторых постоянных значениях* давления и температуры. Концентрации газообразных или растворенных веществ A и B в равновесной реакционной смеси называются *равновесными концентрациями*, а их соотношение C_B/C_A выражается константой равновесия:

$$K_C = C_B/C_A. \qquad \text{(IV.29)}$$

Если реагенты A и B газообразны, то можно говорить об их *равновесных парциальных давлениях** и об их соотношении

$$K_p = p_B/p_A. \qquad \text{(IV.29 а)}$$

Если химическое взаимодействие между газами протекает так, что число молей газообразных веществ до и после реакции одинаково (например, $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$), то константа равновесия K_C (IV.29) равна константе равновесия K_p (IV.29 а): $K_C = K_p$. Связь между K_C и K_p устанавливается с помощью уравнения $p = CRT$, если реагенты ведут себя как идеальные газы.

Константа равновесия реакции дает представление о выходе

* Парциальное давление — давление компонента газовой смеси, которое он имел бы при предоставлении ему объема занимаемого всей смесью газов.

продуктов реакции при заданной температуре. Так, например, если константа равновесия K_C процесса $A \rightleftarrows B$ при температуре T равна единице: $K_C = C_B/C_A = 1$, то равновесный состав реакционной смеси характеризуется равенством концентраций C_A и C_B, т. е. процесс $A \rightarrow B$ при температуре T идет самопроизвольно до тех пор, пока концентрация в смеси вещества B не станет равной концентрации A.

Константа равновесия K_p связана со стандартной энергией Гиббса реакции простым соотношением

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p, \qquad \text{(IV.30)}$$

где R — молярная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)]; T — термодинамическая температура, К; K_p — константа равновесия гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе при температуре T, см. (IV.29 а).

Для процессов, протекающих при стандартной температуре, справедливо соотношение

$$\Delta G^0_{298} = -5{,}71 \lg K_{p,\,298}, \qquad \text{(IV.31)}$$

в котором ΔG^0_{298} выражается в кДж/моль.

Аналогично для реакций, протекающих в водных растворах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), константа равновесия K_C связана со стандартной энергией Гельмгольца реакции соотношением*

$$\Delta F^0_T = -RT \ln K_C, \qquad \text{(IV.32)}$$

где K_C — константа равновесия гомогенной реакции, протекающей в растворе при температуре T, см. (IV.29).

Для процессов, протекающих при стандартной температуре, справедливо соотношение

$$\Delta F^0_{298} = -5{,}71 \lg K_{C,\,298}, \qquad \text{(IV.33)}$$

в котором ΔF^0_{298} выражается в кДж/моль.

Из соотношения (IV.30) следует, что большим отрицательным значениям ΔG^0_T химической реакции отвечают высокие величины K_p. Это в свою очередь указывает на присутствие в равновесной смеси избытка продуктов реакции по сравнению с исходными веществами.

Для реакции $H_2(г) + {}^1/_2O_2(г) = H_2O(г)$ $\Delta G^0_{298} = -228{,}76$ кДж/моль. Если взять смесь газов H_2, O_2 и H_2O, в которой каждый компонент находится в стандартном состоянии при 298 К, то процесс образования $H_2O(г)$ будет идти самопроизвольно до тех пор, пока в системе не наступит равновесие. Константа равновесия этой реакции $K_p = p_{H_2O}/(p_{H_2} p_{O_2}^{1/2})$ может быть вычислена по уравнению (IV.31):

$$\lg K_{p,\,298} = 228{,}76/5{,}7 = 40{,}13,$$

откуда $K_{p,\,298} = 10^{40{,}13} = 1{,}35 \cdot 10^{40}$.

---

* В разбавленных растворах изменение энергии Гиббса в реакции практически равно изменению энергии Гельмгольца и поэтому можно использовать уравнение: $\Delta G^0_T = RT \ln K_C$.

Полученное значение K_p характеризует равновесный состав смеси газов (соотношение парциальных давлений компонентов при равновесии):

$$p_{H_2O} = 1{,}35 \cdot 10^{40} p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}$$

При 298 К и стандартных исходных состояниях реагентов равновесное парциальное давление водяного пара несравненно больше равновесных парциальных давлений водорода и кислорода. Это свидетельствует о практически полном превращении H_2 и O_2 в H_2O.

Поскольку значения $\Delta G^0_{298,\,обр}$ табулированы, расчет ΔG^0_{298} различных процессов и констант равновесия последних $K_{p\,298}$ осуществляется очень просто. Поэтому легко устанавливается соотношение равновесных парциальных давлений продуктов реакции и исходных веществ в системе при определенных условиях, отвечающих использованию стандартной энергии Гиббса реакции при 298 К. Отклонения от стандартной температуры и от стандартных состояний веществ требуют соответствующих пересчетов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $2NO_2$ (г) $\rightarrow N_2O$ (г) при 298 К на моль N_2O. *Ответ:* 58,4 кДж/моль.

2. Рассчитайте стандартную теплоту образования диоксида азота NO_2 (г), если стандартный тепловой эффект реакции $2NO_2$ (г) $\rightarrow N_2O_4$ при 298 К на моль N_2O_4 равен 58,4 кДж/моль. *Ответ:* 33,9 кДж/моль.

3. Стандартный тепловой эффект реакции $2NO_2(г) \rightarrow N_2O_4(г)$ на моль N_2O_4(г) при 298 К равен 58,4 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования N_2O_4(г) при 298 К. *Ответ:* 9,4 кДж/моль.

4. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции H_2O_2(ж) $\rightarrow H_2O$(ж) + $+ {}^1/_2O_2$ на моль H_2O_2(ж) при 298 К. *Ответ:* 98,8 кДж/моль.

5. Стандартный тепловой эффект реакции H_2O_2(ж) $\rightarrow H_2O$(ж) $+ {}^1/_2O_2$(г) при 298 К равен 98,8 кДж/моль.. Рассчитайте стандартную теплоту образования H_2O_2 (ж). *Ответ:* 187,0 кДж/моль.

6. Стандартный тепловой эффект реакции H_2O_2(ж) $\rightarrow H_2O$(ж) $+ {}^1/_2O_2$(г) при 298 К равен 98,8 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования H_2O (ж). *Ответ:* 285,8 кДж/моль.

7. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $2CuO$(к) $\rightarrow Cu_2O$(к) + $+ {}^1/_2O_2$(г) на моль Cu_2O(к) при 298 К. *Ответ:* 163,2 кДж/моль.

8. Стандартный тепловой эффект реакции $2CuO(к) \rightarrow Cu_2O(к) + {}^1/_2O_2(г)$ на моль Cu_2O при 298 К равен 163,2 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования CuO(к) при 298 К. *Ответ:* 165,3 кДж/моль.

9. Стандартный тепловой эффект реакции $2CuO(к) \rightarrow Cu_2O(к) + {}^1/_2O_2(г)$ при 298 К равен 163,2 кДж/моль Cu_2O. Рассчитайте стандартную теплоту образования Cu_2O(к) при 298 К. *Ответ:* 167,4 кДж/моль.

10. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции $2CuO(к) \rightarrow Cu_2O(к) + {}^1/_2O_2$ при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция невозможна.

11. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции $Cu_2O(к) + {}^1/_2O_2(г) \rightarrow 2CuO(к)$ при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция возможна.

12. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $PtCl_2(к) + Cl_2(г) \rightarrow$ $\rightarrow PtCl_4(к)$ при 298 К. *Ответ:* 108 кДж/моль.

13. Стандартный тепловой эффект реакции $PtCl_2(к) + Cl_2(г) \rightarrow PtCl_4(к)$ при 298 К равен 108 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования $PtCl_2$(к) при 298 К. *Ответ:* 118 кДж/моль.

14. Стандартный тепловой эффект реакции $PtCl_2(к) + Cl_2(г) \rightarrow PtCl_4(к)$ при

298 К равен −108 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования $PtCl_4$(к) при 298 К. *Ответ:* −226 кДж/моль.

15. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции $PtCl_2$(к) + Cl_2(г) → $PtCl_4$(к) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция возможна.

16. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции $PtCl_4$(к) → $PtCl_2$(к) + Cl_2(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция невозможна.

17. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции CO(г) + $^1/_2O_2$(г) → → CO_2(г) на моль CO при 298 К. *Ответ:* −283 кДж/моль.

18. Стандартный тепловой эффект реакции CO(г) + $^1/_2O_2$(г) → CO_2(г) на моль CO при 298 К равен −283 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования CO (г) при 298 К. *Ответ:* −110,5 кДж/моль.

19. Стандартный тепловой эффект реакции CO(г) + $^1/_2O_2$(г) → CO_2(г) на моль CO при 298 К равен −283 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования CO_2(г). *Ответ:* −393,5 кДж/моль.

20. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции CO(г) + $^1/_2O_2$(г) → CO_2(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция возможна.

21. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции CO_2(г) → CO(г) + $^1/_2O_2$(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция невозможна.

22. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции C_2H_2(г) + H_2(г) → → C_2H_4(г) при 298 К. *Ответ:* −168,47 кДж/моль.

23. Стандартный тепловой эффект реакции C_2H_2(г) + H_2(г) → C_2H_4(г) при 298 К равен −168,47 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования ацетилена C_2H_2(г) при 298 К. *Ответ:* 226,75 кДж/моль.

24. Стандартный тепловой эффект реакции C_2H_2(г) + H_2(г) → C_2H_4(г) при 298 К равен −168,47 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования C_2H_4(г) при 298 К. *Ответ:* 52,28 кДж/моль.

25. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции C_2H_2(г) + H_2(г) → C_2H_4(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция невозможна.

26. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции C_2H_4(г) → C_2H_2(г) + H_2(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция возможна.

27. Какое из двух неравенств $\Delta S^0_{298} > 0$ или $\Delta S^0_{298} < 0$ отвечает изменению энтропии в процессах: 1) плавления льда; 2) кипения воды, 3) синтеза аммиака? Ответ поясните.

28. Возможно ли самопроизвольное течение эндотермической реакции, сопровождающейся убылью энтропии? Ответ поясните.

29. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции H_2O_2(ж) → H_2O(ж) + $^1/_2O_2$(г) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция возможна.

30. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции H_2O(ж) + $^1/_2O_2$(г) → H_2O_2(ж) при 298 К (ответ подтвердите расчетом). *Ответ:* реакция невозможна.

Глава V

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химическая термодинамика, основные законы которой рассмотрены в предыдущей главе, изучает возможность, направление и пределы самопроизвольного течения химических процессов. Однако механизм и скорость процесса в химической термодинамике не рассматриваются. В то же время представление о скоростях химических реакций и факторах, влияющих на скорость

реакции, исключительно важно для управления химическими процессами. Область химии, изучающая молекулярный механизм химических реакций и скорость их протекания, называется химической кинетикой.

§ V.1. СКОРОСТЬ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общие представления о скорости химических реакций. Одним из основных понятий в химической кинетике является скорость реакции. Скоростью химической реакции v называют изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства. В гомогенной системе реакционным пространством служит объем сосуда, в котором протекает взаимодействие.

Реакции могут протекать с различными скоростями. Одни из них проходят мгновенно, другие — крайне медленно, одни начинаются бурно, а затем замедляются, другие начинаются едва заметно, а затем ускоряются. Скорость реакции определяется прежде всего природой реагирующих веществ. Но реакция, имеющая практически нулевую скорость при комнатной температуре, может протекать быстро при нагревании; можно резко ускорить взаимодействие с помощью катализатора. Скорость химической реакции зависит от условий протекания процесса.

Итак, скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации одного из веществ, участвующих в процессе, за единицу времени. Концентрация C выражается в моль/л, а время t — в мин или с, поэтому размерность скорости реакции моль/(л·мин) или моль/(л·с). При химическом взаимодействии концентрация каждого из исходных веществ уменьшается во времени ($C_2 < C_1$; $\Delta C < 0$), а концентрация каждого из продуктов реакции возрастает ($C_2 > C_1$; $\Delta C > 0$). Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции во времени приведено на рис. V.1.

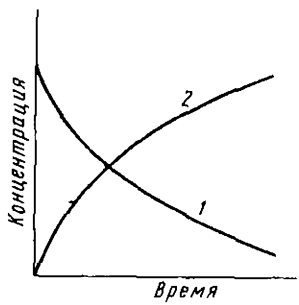


Рис. V.1. Изменение концентраций реагентов при химическом взаимодействии:

1 — изменение концентрации исходного вещества; 2 — изменение концентрации продуктов реакции

В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость $\bar{v}$ равна отношению $\Delta C/\Delta t$ ($\Delta C = C_2 - C_1$; $\Delta t = t_2 - t_1$). Чтобы величина скорости была всегда положительной, перед дробью ставят знаки «±»:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \qquad (V.1)$$

Истинная скорость химической реакции $v_{ист}$ определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta C/\Delta t$ при $\Delta t \to 0$, т. е. производной концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} \qquad \text{(V.2)}$$

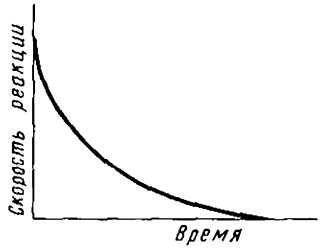


Рис. V.2. Изменение скорости химической реакции во времени

В реакции участвуют минимум два вещества: $A \rightarrow B$. Для этой реакции скорость может быть выражена изменением во времени как концентрации вещества A, так и концентрации вещества B. Но при этом надо иметь в виду, что $dC_B/dt = -dC_A/dt$. Для реакции, в уравнении которой есть стехиометрические коэффициенты, отличающиеся от единицы: $A \rightarrow 2B$, скорость процесса по отношению к веществу $A(dC_A/dt)$ не равна скорости процесса по отношению к веществу B (dC_B/dt). В то время как расход вещества A равен одному молю, приход вещества B равен двум молям; поэтому $2(dC_A/dt) = -dC_B/dt$.

Необходимым условием для осуществления акта химического взаимодействия между двумя молекулами должно быть их столкновение. Столкновение молекул в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходит тем чаще, чем больше этих молекул. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. По мере уменьшения концентрации исходных веществ во времени (рис. V.1, кривая *1*) скорость реакции падает (рис. V.2).

Закон действующих масс. В 1865 г. проф. Н. Н. Бекетов впервые высказал гипотезу о количественной взаимосвязи между массами реагентов и временем течения реакции: «...притяжение пропорционально произведению действующих масс». Эта гипотеза нашла подтверждение в законе действующих масс, который был установлен в 1867 г. двумя норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге. Современная формулировка закона действующих масс такова:

при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции

$$aA + bB \rightarrow mM + nN$$

математическое выражение закона действующих масс имеет вид

$$v = kC_A^a C_B^b, \qquad \text{(V.3)}$$

где v — скорость реакции; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции (при $C_A = C_B = 1$ моль/л k численно равна v); C_A и C_B — концентрации реагентов A и B; a, b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Константа скорости химической реакции k определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах.

Часто уравнение реакции не отражает ее механизма. Например, запись

$$aA + bB \rightarrow A_aB_b \qquad (I)$$

может быть суммарным уравнением сложного взаимодействия, протекающего по стадиям:

$$A + B \rightarrow AB \qquad (1)$$

$$(a-1)A + AB \rightarrow A_aB \qquad (2)$$

$$A_aB + (b-1)B \rightarrow A_aB_b \qquad (3)$$

Сложные реакции могут быть совокупностью параллельно или последовательно протекающих процессов. Закон действующих масс справедлив для каждой отдельной стадии реакции, но не для всего взаимодействия в целом. Та стадия процесса, скорость которой минимальна, лимитирует скорость реакции в общем. Поэтому математическое выражение закона действующих масс, записанное для самой медленной (лимитирующей) стадии процесса, приложимо одновременно и ко всей реакции в целом. Если в приведенном примере стадия (1) является самой медленной, лимитирующей скорость всего процесса, то в применении к этой стадии реакции закон действующих масс (V.3) запишется как $v = kC_AC_B$. Это соотношение представит зависимость от концентрации реагентов A и B не только скорости первой стадии реакции, но и всего процесса.

Если в реакции участвуют два или более веществ, то скорость реакции иногда зависит от концентрации только одного из них и не зависит от концентрации других.

Кинетическая классификация реакций. В химической кинетике взаимодействия классифицируют или по признаку молекулярности реакции, или по признаку порядка реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения. По этому признаку реакции разделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Одновременное столкновение трех молекул является маловероятным, и тримолекулярные реакции встречаются крайне редко. Реакции же более высокой молекулярности практически не известны. Примером мономолекулярной реакции может служить термическая диссоциация газообразного иода: $I_2 \rightarrow 2I$; бимолекулярной — разложение иодида водорода:

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$; тримолекулярной — взаимодействие оксида азота с водородом:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

Порядок реакции определяется зависимостью скорости реакции от концентрации каждого из исходных веществ в условиях постоянства температуры и может быть установлен экспериментально. Если реакция протекает по уравнению (I), то для построения кривой $v_{T=\text{const}} = f(C_A)$ надо поддерживать в системе неизменной концентрацию реагента В, а для построения кривой $v_{T=\text{const}} = f(C_B)$ — концентрацию реагента А. Экспериментально полученные зависимости позволяют записать кинетическое уравнение реакции (I). Пусть, например, зависимость скорости рассматриваемого процесса от концентрации веществ А и В имеет вид: $v = kC_A^pC_B^q$ [а не $v = kC_A^aC_B^b$, как это следует из выражения (V.3)]; показатель степени p при величине C_A называется порядком рассматриваемой реакции по веществу А, а показатель степени q при величине C_B — порядком реакции по веществу В. Сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции $(p+q)$ называется общим порядком реакции.

Исследования кинетики различных взаимодействий показывают, что чаще других встречаются реакции первого, второго и иногда третьего порядков. Так, например, к реакциям первого порядка относится термическая диссоциация газообразного иода: $I_2 \rightarrow 2I$ $(v = kC_{I_2})$ и разложение пентаоксида азота: $2N_2O_5 \rightarrow$ $\rightarrow 4NO_2 + O_2$ $(v = kC_{N_2O_5})$. (Можно предположить, что реакция разложения N_2O_5 многостадийна и ее лимитирующая стадия имеет первый порядок.) К реакциям второго порядка относятся, например, процессы

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI, \quad v = kC_{H_2}C_{I_2}$$

$$CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr, \quad v = kC_{CH_3Br}C_{KOH}$$

$$2HI + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_2, \quad v = kC_{HI}C_{H_2O_2}$$

(Взаимодействие иодида водорода с пероксидом водорода протекает по стадиям. Лимитирующая стадия процесса — реакция второго порядка.)

Используя уравнения (V.2) и (V.3), можно определить изменение концентрации реагентов во времени. Подставив соотношение (V.2) в уравнение закона действующих масс реакций первого порядка $v = kC$, получим

$$-(dC/dt) = kC \quad (\text{при } dC<0). \qquad (V.4)$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$-\ln C = kt + B,$$

где t — время; B — постоянная интегрирования.

Обозначив через C_0 начальную концентрацию исходного вещества при $t = 0$, запишем $B = -\ln C_0$. Тогда $\ln(C/C_0) = -kt$ или

$$C = C_0e^{-kt}. \qquad (V.5)$$

Зная k и C_0, можно рассчитать концентрацию C в любой момент течения реакции, и, наоборот, построив зависимость $\ln(C/C_0)$ от t, можно определить константу скорости реакции k.

Подставляя соотношение (V.5) *в уравнение* закона действующих масс реакции первого порядка, получаем

$$v = kC_0e^{-kt}. \qquad (V.6)$$

Из выражения (V.6) следует, что скорость реакции первого порядка убывает во времени по экспоненциальному закону.

Прологарифмировав уравнение (V.5), получаем

$$k = t^{-1}\ln(C_0/C), \qquad (V.7)$$

следовательно, константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени ($с^{-1}$). По уравнению (V.7) рассчитывают константу скорости k при известных значениях C_0 и C в момент t.

Разделив левую и правую части уравнения (V.7) на k:

$$t = k^{-1}\ln(C_0/C), \qquad (V.8)$$

определим время, в течение которого исходная концентрация реагента в реакции первого порядка уменьшится вдвое ($C = C_0/2$). Это время называют периодом полураспада (обозначают $t_{1/2}$) или полупревращения:

$$t_{1/2} = k^{-1}\ln 2 = 0{,}693/k. \qquad (V.9)$$

Как видно из соотношения (V.9), для реакций первого порядка $t_{1/2}$ не зависит от исходной концентрации реагента.

По экспериментально найденному значению $t_{1/2}$ можно рассчитать константу скорости реакции.

Рассмотрим кинетику реакции второго порядка. Будем считать для упрощения, что в реакции участвуют две одинаковые молекулы вещества А:

$$A + A = A_2.$$

В соответствии с законом действующих масс

$$v = kC_A^2. \qquad (V.10)$$

Подставляя уравнение (V.2) в (V.10), имеем

$$-(dC/dt) = kC^2 \quad (\text{при } dC<0). \qquad (V.11)$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$1/C = 1/C_0 + kt \qquad (V.12)$$

или

$$k = t^{-1}(1/C - 1/C_0). \qquad (V.13)$$

Из уравнения (V.13) следует, что константа скорости реакции второго порядка измеряется в л/(моль·с).

Из уравнений (V.10) и (V.12) следует, что

$$v = k[C_0/(1 + kC_0t)^2] \qquad (V.14)$$

и изменение скорости реакции второго порядка во времени имеет сложный характер.

Разделив левую и правую части уравнения (V.13) на k, получим

$$t = k^{-1}(1/C - 1/C_0). \qquad (V.15)$$

Следовательно, период полураспада для реакций второго порядка зависит от *исходной концентрации компонента:*

$$t_{1/2} = 1/kC_0. \qquad (V.16)$$

При рассмотрении зависимости скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ следует иметь в виду, что парциальное давление каждого газа при $T = \text{const}$ пропорцио-

нально его концентрации*. Поэтому скорость реакции, протекающей между газами (например, $H_2 + I_2 = 2HI$), может измеряться изменением их парциальных давлений за единицу времени. Закон действующих масс для таких реакций дает представление о зависимости их скоростей от парциальных давлений газообразных веществ p. Так, уравнение закона действующих масс (V.3) применительно к взаимодействию газообразных водорода H_2 с иодом I_2 можно записать

$$v = kC_{H_2}C_{I_2} \text{ или } v = kp_{H_2}p_{I_2}.$$

§ V.2. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Многие химические процессы, имеющие большое значение в технике, относятся к числу гетерогенных реакций: горение твердого и жидкого топлива (например, $C + O_2 = CO_2$), химическая и электрохимическая коррозия металлов и сплавов (например, $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$) и т. п. Реакция в гетерогенной системе осуществляется на поверхности раздела фаз.

В связи с тем что поверхность раздела фаз является реакционным пространством гетерогенной химической реакции, концентрацию газообразных и жидких веществ, участвующих во взаимодействии, измеряют количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности (моль/м^2 или моль/см^2), и называют поверхностной концентрацией C_S. Скорость гетерогенной химической реакции — средняя

$$\bar{v} = \pm\frac{\Delta C_S}{\Delta t} \qquad (V.17)$$

или истинная

$$v_{\text{ист}} = \pm\frac{dC_S}{dt} \qquad (V.18)$$

измеряется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости**), участвующих в реакции, за единицу времени; размерность скорости гетерогенной реакции моль/(м^2·с) или моль/(см^2·с).

Зависимость скорости гетерогенной химической реакции от поверхностной концентрации реагентов, так же как и зависимость скорости гомогенной реакции от объемной концентрации, определяется законом действующих масс (V.3). Так, например, зависимость скорости процесса Si (к) + O_2 (г) → SiO_2 (к) при T = const от поверхностной концентрации кислорода имеет вид

$$v = kC_S(O_2).$$

---

* Для идеального газа, согласно уравнению Клапейрона — Менделеева, $p = RTC$.

** Концентрация компонента, находящегося в твердой фазе, постоянна: C_S(тв) = const.

где v — скорость реакции, моль/(м^2·с); k — константа скорости, 1/с; $C_S(O_2)$ — поверхностная концентрация кислорода, моль/м^2.

Скорость гетерогенных взаимодействий часто снижается из-за того, что молекулы газообразного (или растворенного) реагента не успевают поступать из объема к реакционной поверхности. Чтобы скорость реакции при заданной температуре была максимальной, необходимо обеспечить интенсивный подвод реагента из объема V к реакционной поверхности S. Стадия подвода реагента к поверхности раздела фаз часто является лимитирующей стадией гетерогенной реакции.

Скорость взаимодействия, протекающего в гетерогенной системе, зависит и от состояния реакционной поверхности, которое во многом определяется интенсивностью отвода от поверхности продуктов реакции. Последние иногда резко искажают свойства реакционной поверхности, изменяя ее природу. Так, например, ведет себя сульфат свинца, образующийся на поверхности раздела $Pb-H_2SO_4$ при реакции свинца с серной кислотой. Весьма существенно меняются свойства поверхности алюминия за счет образования на ней пленки Al_2O_3, малопроницаемой для кислорода, что значительно снижает скорость гетерогенной реакции: $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$. Стадия отвода реагента от поверхности раздела фаз также часто лимитирует процесс. Скорости подвода реагентов к реакционной поверхности и отвода от нее продуктов реакции (стадий переноса вещества) определяются процессами конвекции и диффузии; они зависят от вязкости среды и других факторов.

В некоторых случаях вычисляют скорость гетерогенного процесса, используя вместо поверхностной концентрации (из-за трудностей ее измерения) объемную концентрацию. Например, скорость реакции $Si(к) + O_2(г) \rightarrow SiO_2(к)$ рассчитывают по уравнению

$$v = kC(O_2),$$

где v — скорость реакции, моль/(л·с); k — константа скорости, 1/с; $C(O_2)$ — концентрация O_2 в газообразной фазе над реакционной поверхностью, моль/л.

Измерение скорости гетерогенных реакций в моль/(л·с) приводит к тому, что v становится функцией площади реакционной поверхности S, так как чем больше эта площадь, тем больше и число столкновений молекул реагирующих веществ, находящихся в разных фазах гетерогенной системы. Следует отметить, что при $T = \text{const}$ на *единице поверхности* раздела фаз число столкновений молекул постоянно, и при правильном толковании закона действующих масс применительно к гетерогенным процессам скорость гетерогенной реакции (V.17) не зависит от площади поверхности раздела фаз, так же как скорость гомогенной реакции (V.18) не зависит от объема системы.

§ V.3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Правило Вант-Гоффа. Скорость химической реакции зависит от температуры, причем при повышении температуры скорость реакции увеличивается. Голландский ученый Якоб Вант-Гофф показал, что при повышении температуры на десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза;

$$v_{T_2} = v_{T_1}\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \qquad (V.19)$$

где v_{T_2} и v_{T_1} — скорости реакции при температурах T_2 и T_1; γ температурный коэффициент скорости реакции.

Из уравнения (V.19) следует, что температурный коэффициент скорости реакции γ равен отношению v_{T_2}/v_{T_1}, когда $T_2 - T_1 = 10$ К, т. е. коэффициент γ показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 К.

При концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости k (см. § V.1). Уравнение (V.19) можно записать так:

$$k_{T_2} = k_{T_1}\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \qquad (V.20)$$

Уравнение (V.20) показывает, что константа скорости зависит от температуры так же, как и скорость процесса.

Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции. Уравнения (V.19) и (V.20) лишь приближенно оценивают зависимости $v = f(T)$ и $k = f(T)$. Функциональную зависимость константы скорости химической реакции k от температуры установил шведский ученый С. Аррениус (1889):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (V.21)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации реакции; T — абсолютная температура, К.

В химической кинетике часто пользуются уравнением Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A. \qquad (V.22)$$

Из уравнения (V.22) следует, что зависимость константы скорости химической реакции от температуры, построенная в координатах $\ln k - 1/T$, линейна (рис. V.3). Эта зависимость позволяет определить энергию активации реакции E_a по тангенсу угла наклона прямой и предэкспоненциальный множитель A по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, когда $1/T = 0$.

Исследования советских химиков (В. И. Гольданский и сотр.) в области сверхнизких температур (ниже температуры кипения азота — 77 К) показали, что для ряда взаимодействий при сверхнизких температурах закон Аррениуса перестает действовать; это выражается в том, что завивисимость $\ln k$ от $1/T$

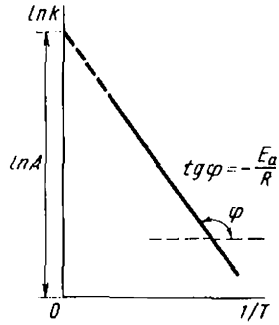


Рис. V.3. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры

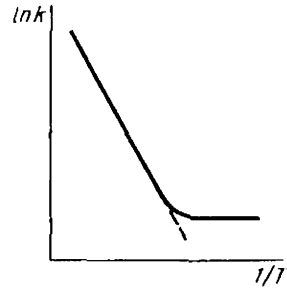


Рис. V.4. Зависимость константы скорости реакции от температуры при отклонении от закона Аррениуса

(рис. V.4) становится нелинейной. Значения скоростей таких реакций при низких температурах ($T \leqslant 10$ K) на несколько порядков выше рассчитанных по уравнению Аррениуса.

В уравнение Аррениуса входят две величины: E_a и A, являющиеся некоторыми характеристиками каждой реакции. Их физический смысл вытекает из следующих рассуждений. Необходимым условием начала химического взаимодействия между двумя молекулами должно быть их соударение. Однако не все соударения молекул заканчиваются актом химического взаимодействия, т. е. не все соударения эффективны. Более того, доля эффективных соударений от их общего числа, как правило, незначительна; бóльшая часть столкновений между молекулами не приводит к реакции. В этом легко убедиться, вычислив на основании кинетической теории газов возможное число соударений молекул и соответствующую этому числу скорость реакции, а затем сравнить ожидаемую (в расчете на 100 %-ную эффективность) скорость с действительной; первая будет во много раз больше последней.

Аррениус *высказал гипотезу о том, что химическое взаимодействие* осуществляется только между теми соударяющимися молекулами, которые достигли определенного энергетического уровня, характерного для данной реакции, ее *энергетического барьера.* Если считать такие молекулы активными, то эффективные столкновения происходят только между активными молекулами.

Все молекулы в системе, запас энергии которых не ниже энергетического барьера реакции, находятся в особом состоянии, которое принято называть переходным или состоянием активированного комплекса. Можно предположить, что система в состоянии активированного комплекса характеризуется тем, *что в ней* уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции; исходные вещества переходят в продукты реакции. Схематически переход от исходных веществ A и B к продуктам реакции C

и D через состояние активированного комплекса A...B представлен на рис. V.5*.

Если принять средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным E_1, а среднюю энергию переходного состояния — E', то разность $E' - E_1$ будет выражать *энергию активации* данной реакции E_a. Энергия системы (рис. V.5) в переходном состоянии максимальна, а это значит, что активированный комплекс крайне неустойчив. По ходу реакции он превращается в продукты взаимодействия C и D. В рассматриваемом примере средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1. Это означает, что процесс протекает с выделением энергии (реакция экзотермическая).

Средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 может быть выше среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 (рис. V.6). Процесс протекает с поглощением энергии из окружающей среды (реакция эндотермическая). Разность $E_2 - E_1$ равна тепловому эффекту процесса ΔH.

Энергия активации E_a — один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. Энергия активации необходима в основном для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ и мешает их столкновению.

Обычно реакции между веществами с прочными ковалентными связями характеризуются большими значениями E_a и идут медленно. Это относится ко многим взаимодействиям между органическими веществами и к таким взаимодействиям, как $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$ или $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, скорость которых при стандартных условиях практически равна нулю. Малыми значениями E_a и очень большими скоростями характеризуются ионные взаимодействия в растворах электролитов (например, $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ или $Ag^+ + Cl^- = AgCl$). Это связано с тем, что разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу и не требуется затрачивать энергию на преодоление сил отталкивания взаимодействующих частиц.

Энергия активации E_a химической реакции легко рассчитывается по уравнению Аррениуса (V.22), если известны значения констант скоростей при разных температурах k_{T_1} и k_{T_2}:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(V.23)}$$

---

* Координата реакции — любой параметр процесса, который изменяется в ходе реакции.

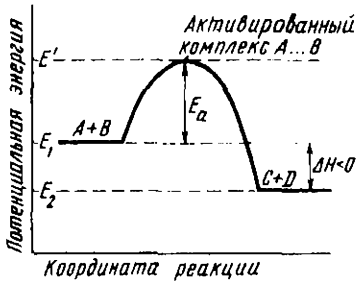


Рис. V.5. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

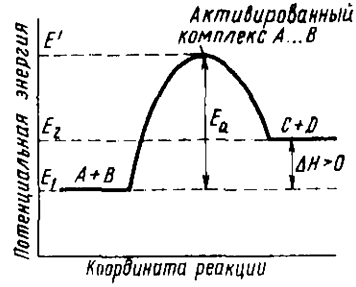


Рис. V.6. Энергетическая диаграмма для эндотермической реакции

Энергии активации некоторых химических реакций приведены ниже:

$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$,	$E_a = 54{,}4$ кДж/моль,
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$,	$E_a = 165{,}5$ кДж/моль,
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$,	$E_a = 180{,}5$ кДж/моль,
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$,	$E_a = 186{,}4$ кДж/моль,
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$,	$E_a = 218{,}0$ кДж/моль,
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$,	$E_a = 334{,}7$ кДж/моль,

Обычно реакции, для которых $E_a > 150$ кДж/моль, при комнатной температуре не протекают. Большая энергия активации является тем «кинетическим препятствием», из-за которого на холоду не идут многие химические взаимодействия, вполне вероятные с точки зрения химической термодинамики ($\Delta G < 0$, см. гл. IV). Как следует из уравнения (V.23), величина E_a равна тангенсу угла наклона прямой, представленной на рис. V.3. Чем больше энергия активации, тем заметнее влияние изменения температуры на константу скорости реакции k, а следовательно, и на ее скорость.

При высоких температурах реакции могут протекать с очень высокими скоростями. Например, при 10 000 К и выше высокая степень превращения исходных веществ в продукты реакции достигается за $10^{-5} - 10^{-3}$ с. Область химии, изучающая химические реакции в низкотемпературной плазме, называется плазмохимией. Плазмохимические реакции находят применение в промышленности, например, для восстановления оксидов и хлоридов некоторых элементов, получения тугоплавких материалов, тонкодисперсных порошков, ацетилена, этилена и др.

Предэкспоненциальный множитель A в уравнении (V.21) равен константе скорости химической реакции при $E_a = 0$ и его можно рассматривать как экстраполяционное значение k_{max}, когда все молекулы реакционноспособны, т. е. все их соударения эффективны:

$$k = k_{max} e^{-E_a/(RT)}. \qquad (V.24)$$

Из выражения (V.24) следует, что множитель $e^{-E_a/(RT)}$ равен отношению фактической скорости реакции при заданной температуре и единичных концентрациях исходных веществ k к максимально возможной k_{max}, т. е. равен доле активных молекул в системе.

Например, энергия активации реакции равна 150 кДж/моль при 400 К. В этом случае доля эффективных столкновений (активных молекул) $\exp\left(-\frac{150\,000}{8{,}31 \cdot 400}\right) = 2{,}7 \cdot 10^{-20}$, т. е. только одно из $3{,}6 \cdot 10^{19}$ соударений при данной температуре заканчивается актом химического взаимодействия.

Итак, множитель A в уравнении (V.21) должен отвечать общему числу соударений молекул Z реагирующих веществ в единице объема за единицу времени. Однако значение k, вычисленное по уравнению (V.21), при подстановке в него величины Z вместо A обычно во много раз превышает действительное значение константы скорости реакции. Это объясняется тем, что для химического взаимодействия молекулам необходим не только избыток энергии, равный E_a, но еще и определенная их взаимная ориентация. Влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или на константу скорости) может быть учтено с помощью так называемого стерического (вероятностного) фактора P:

$$A = PZ, \qquad \text{(V.25)}$$

где A — предэкспоненциальный множитель в уравнении (V.21). Значения P обычно лежат в пределах от 10^{-9} до 1. При этом малые величины P отвечают чаще всего реакциям между сложными по своей структуре органическими соединениями. Именно эти реакции могут идти с невысокими скоростями при небольших значениях E_a, так как на их пути встречаются стерические препятствия, обусловленные неравноценностью отдельных частей молекул.

§ V.4. ФИЗИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Кроме тепловой энергии на химические реакции влияют другие виды энергии: электрическая, механическая, энергия излучения и др.

Воздействие электрической энергии будет рассмотрено в гл. VII.

В данном параграфе рассмотрим влияние энергии излучения и механической энергии на химические реакции.

Фотохимические реакции. Реакции, протекающие под действием световой энергии, называют *фотохимическими*. Молекулы реагирующих веществ поглощают энергию излучения квантами $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота колебания) и переходят в активированное состояние. Каждый квант поглощенного света

вызывает элементарную химическую реакцию (закон фотохимической эквивалентности)

$$n = E/h\nu, \qquad (V.26)$$

где E — количество энергии, поглощенной веществом; n — число прореагировавших молекул.

Однако в действительности кванты световой энергии, поглощаемые молекулами вещества, могут частично расходоваться на побочные процессы, и тогда $n<E/h\nu$.

Если поглощение одного кванта световой энергии вызывает цепь элементарных химических реакций, то $n>E/h\nu$.

Отношение числа превращенных молекул n к числу поглощенных квантов $E/h\nu$ называют *квантовым выходом реакции*.

К фотохимическим реакциям относится, например, фотосинтез, который осуществляется в растениях под действием солнечной энергии и наиболее упрощенно может быть представлен в виде

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{nh\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

или разложение галогенида серебра в фотографическом процессе:

$$2AgBr \xrightarrow{2h\nu} 2Ag + Br_2$$

Некоторые соединения изменяют свою окраску при действии на них освещения вследствие происходящих фотохимических реакций. Такие соединения, называемые фотохромными, применяют в технике, например для цифровой и буквенной индикации.

Для проведения строго направленных фотохимических реакций используют монохроматическое излучение (лазеры). Лазерное излучение обладает уникальными свойствами, которых нет у обычных источников света. Наиболее важным свойством лазерного излучения с точки зрения применения его для фотохимического инициирования химических процессов является излучение мощных потоков световой энергии в узких спектральных интервалах. Используя излучение определенной длины волны, поглощаемое реагентом, но не поглощаемое примесями, можно осуществлять только один вполне определенный процесс. Так, при лазерном облучении смеси CH_3OH, CD_3OD (D — дейтерий) и Br_2 происходит бромирование только CH_3OH вследствие избирательного возбуждения молекул. Если данное вещество способно, например, к распаду и к изомеризации, то можно, используя лазерное излучение, осуществить направленно только один процесс.

С фотохимией связана одна из важнейших научно-технических проблем — использование солнечной энергии.

В настоящее время разрабатываются методы преобразования световой энергии в электрическую (фотоэлектрохимия), а

также получение водорода из воды при одновременном воздействии света и катализаторов.

Радиационно-химические реакции. Достаточно сильное воздействие на молекулы реагирующих веществ оказывают ионизирующие излучения (γ-излучение, поток нейтронов и т. д.), их химическое действие изучается в радиационной химии. На базе исследований радиационно-химических реакций возникла радиационно-химическая технология, достоинством которой является высокая скорость реакций при сравнительно низких давлениях и температурах, возможность получения материалов высокой чистоты и др. К наиболее важным процессам радиационно-химической технологии относятся: полимеризация мономеров, вулканизация каучука без серы, сшивание полимеров, улучшение свойств полупроводников, очистка вредных газовых выбросов и сточных вод и др.

Механохимия изучает химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием. При воздействии механических сил происходит разрыв химических связей, изменение состояния поверхности твердых тел, образование неустойчивых высокоактивных частиц, дефектов в кристаллической решетке. Особенно заметные воздействия оказывают ультразвук на жидкости, сверхвысокое давление на твердые вещества, ударные волны на твердые тела и жидкости. При ультразвуковом облучении в жидкости возникают активные частицы, которые инициируют химические ракции. Ультразвуковая обработка применяется для очистки поверхности металлических предметов от жира и других загрязнений, для специального синтеза (например, приготовление вакцины). С помощью сверхвысоких давлений удалось превратить графит в алмаз, нитрид бора в боразон. Ударные волны, возникающие под воздействием направленного взрыва, на несколько порядков ускоряют химические реакции, например вулканизация каучука проходит за доли секунды. Понимание механохимических реакций очень важно для предупреждения вредных химических последствий механических воздействий на твердые и жидкие вещества.

Цепные реакции. Возможность цепного механизма химического взаимодействия была установлена Н. А. Шиловым (1905). Теория цепных реакций создана трудами Н. Н. Семенова (СССР) и С. Хиншельвуда (Великобритания). Молекула $A\boxed{\downarrow\uparrow}B$ с ковалентной связью между атомами в активированном состоянии может распадаться на ионы:

$$A\boxed{\downarrow\uparrow}B \longrightarrow A^{+} + \boxed{\downarrow\uparrow}B^{-} \qquad (а)$$

на атомы (или свободные радикалы):

$$A\boxed{\downarrow\uparrow}B \longrightarrow A\boxed{\downarrow} + \boxed{\uparrow}B \qquad (б)$$

В реакции (а) разрыв связи называется гетеролитическим или ионным, в реакции (б) — гомолитическим или радикальным.

При гомолитическом разрыве ковалентной связи образуются атомы или группы атомов (*свободные радикалы*) с *повышенной* реакционной активностью, обусловленной наличием неспаренного электрона $\boxed{\downarrow}$. Цепная реакция всегда начинается гомолитическим разрывом связи в одной из реагирующих молекул, который происходит при поглощении энергии, и реакция продолжается самопроизвольно за счет возникновения новых реакционноспособных частиц в каждом акте процесса.

Существуют два типа цепных реакций: с неразветвленными и с разветвленными цепями. Примером реакции с неразветвленной цепью может служит фотохимический синтез хлорида водорода, который протекает со взрывом при облучении смеси водорода и хлора *солнечным светом или светом горящего магния*. Для цепных реакций характерны три стадии:

а) стадия зарождения цепи*

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl\boxed{\downarrow} + \boxed{\uparrow}Cl$$

б) стадия развития цепи

$$Cl\boxed{\downarrow} + H_2 \longrightarrow HCl + H\boxed{\downarrow}$$

$$H\boxed{\downarrow} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\boxed{\downarrow} \quad \text{и т.д.}$$

в) *стадия обрыва цепи (столкновение двух атомов)*:

$$H\boxed{\downarrow} + \boxed{\uparrow}H \longrightarrow H_2$$

или

$$Cl\boxed{\downarrow} + \boxed{\uparrow}Cl \longrightarrow Cl_2$$

или

$$H\boxed{\downarrow} + \boxed{\uparrow}Cl \longrightarrow HCl$$

Обрыв цепи может произойти и при соударении атомов Cl и H со стенками сосуда или молекулами постороннего вещества. В данной цепной реакции на каждый поглощенный квант энергии образуется до 100 000 молекул HCl. С другой стороны, скорость этой реакции, а следовательно, и выход продукта реакции HCl очень чувствительны к наличию в системе посторонних молекул, способных вызвать стадию обрыва цепи. Так, присутствие следов кислорода в смеси Cl_2 и H_2 в сотни раз понижает выход HCl из-за возможности химического акта:

$$H\boxed{\downarrow} + O_2 \longrightarrow HO_2$$

продуктом которого является малоактивная частица HO_2.

* Под действием кванта излучения разрывается химическая связь Cl—Cl, *так как ее энергия примерно в 2 раза меньше, чем энергия связи* H—H.

Цепные реакции с разветвленными цепями протекают так, что каждая активная частица (атом или свободный радикал) порождает не одну, как в неразветвленной цепи, а минимум две новые активные частицы (рис. V.7). Примером реакции с разветвленными цепями может служить окисление водорода, протекающее при определенных условиях по цепному механизму. Если пропустить через смесь равных объемов водорода и кислорода электрический разряд ($h\nu$), то произойдет образование двух свободных радикалов:

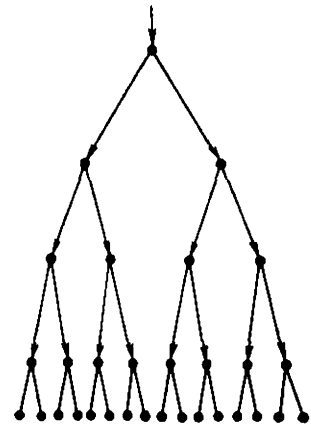


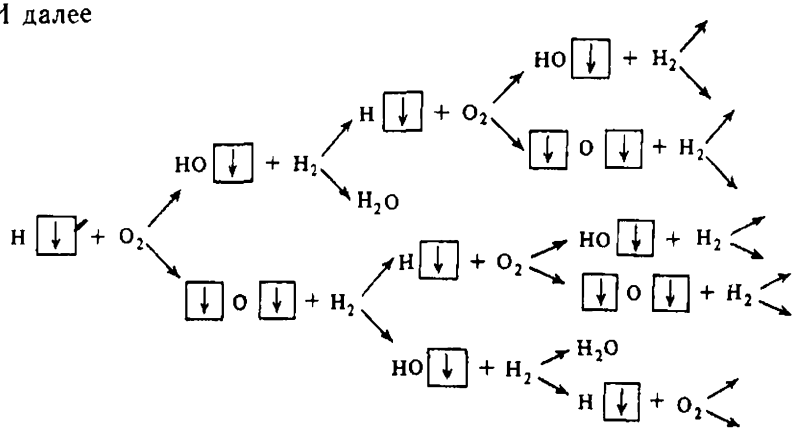
Рис. V.7. Схема реакции с разветвленными цепями

$$H_2 + O_2 \longrightarrow 2HO\boxed{\downarrow}$$

каждый из которых характеризуется высокой активностью. Новый акт взаимодействия протекает самопроизвольно:

$$HO\boxed{\downarrow} + H_2 \longrightarrow H_2O + H\boxed{\downarrow}$$

И далее



По цепному механизу протекают многие химические реакции, например крекинг и полимеризация, образование смога в атмосфере и др.

§ V.5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Когда при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, реакцию считают *необратимой,*

протекающей до конца. Примером необратимой реакции может быть разложение бертолетовой соли:

$$KClO_3 \rightarrow KCl + 1{,}5O_2$$

К *необратимым принято относить взаимодействия* между веществами, в результате которых образуются осадки, газы и малодиссоциирующие вещества:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$
$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + 2NaCl$$
$$NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$$

Однако каждая из приведенных реакций лишь практически необратима. В химии растворов электролитов рассматривается возможность процессов

$$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$CO_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

обратных выделению осадка, газа и образованию малодиссоциирующего вещества.

Многие химические реакции протекают *обратимо*. Их особенность состоит в том, что они не идут до конца, в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ. К числу обратимых относятся, например, следующие взаимодействия:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$
$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$
$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Реакцию, протекающую в правую сторону ($\rightarrow$), называют прямой, а в левую ($\leftarrow$) — обратной. Если в системе скорость прямой реакции $\vec{v}$ равна скорости обратной реакции $\overleftarrow{v}$, состояние системы называют *химическим равновесием*. Таким образом, кинетическим условием химического равновесия является равенство

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} \qquad (V.27)$$

Если равенство (V.27) является кинетическим условием химического равновесия, то равенство (IV.28) — термодинамическим условием химического равновесия. Если $\Delta G_{p,T} = 0$, скорость прямой реакции $\vec{v}$ при данных p и T равна скорости обратной реакции $\overleftarrow{v}$. Неравенству $\Delta G_{p,T} < 0$ отвечает неравенство скоростей $\vec{v} > \overleftarrow{v}$; при этом самопроизвольно идет прямая реакция и в системе накапливаются продукты реакции. Наоборот, когда $\Delta G_{p,T} > 0$, скорость обратной реакции больше, чем прямой: $\vec{v} < \overleftarrow{v}$. Самопроизвольно при этом идет обратный процесс, и концентрации продуктов реакции в системе уменьшаются.

Химическое равновесие характеризуется постоянным и вполне определенным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии (см. гл. IV). Так, например, при температуре около 720 К в гомогенной системе $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ (все вещества газы) 22% исходного количества HI превращается в H_2 и I_2 независимо от того, сколько молей иодида водорода было в системе до реакции. На рис. V.8 показано, как изменяются во времени концентрации реагентов в системе $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ при 720 К от исходного состояния (100% HI) до равновесного (78% HI).

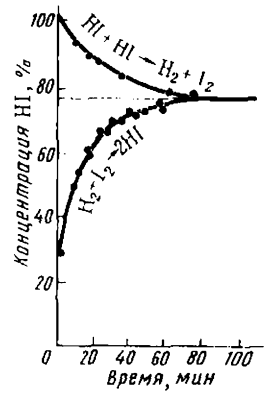


Рис. V.8. Изменение концентрации реагентов в системе $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ во времени при 720 К

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется *константой равновесия* химической реакции и обозначается K_C. Для реакции разложения иодида водорода константа равновесия может быть представлена отношением

$$K_C = C_{H_2} C_{I_2} / C_{HI}^2,$$

где C_{H_2}, C_{I_2} и C_{HI} — равновесные концентрации реагентов, моль/л. При 720 К, когда в равновесной смеси газов остается 78 % от исходного количества HI, константа равновесия равна 0,02.

Для обратимой реакции, протекающей в гомогенной системе (где все вещества жидкости или газы),

$$aA + bB \rightleftarrows mM + nN$$

константа равновесия имеет вид

$$K_C = C_M^m C_N^n / C_A^a C_B^b. \qquad (V.28)$$

Выражение (V.28) является математической записью закона действующих масс для обратимой реакции. Его можно вывести исходя из кинетических представлений: 1) в первый момент скорость прямой реакции $\vec{v}$ определяется начальными концентрациями исходных веществ A и B и имеет максимальное значение, а скорость обратной реакции $\overleftarrow{v}$ равна нулю (рис. V.9); 2) по мере накопления продуктов реакции M и N скорость прямой реакции падает, так как уменьшаются концентрации исходных веществ A и B; 3) в какой-то момент t_1 скорости прямой ($\vec{v}$) и обратной ($\overleftarrow{v}$) реакций становятся равными; система приходит к состоянию химического равновесия. Условие равновесия описывается равенством (V.27), согласно которому

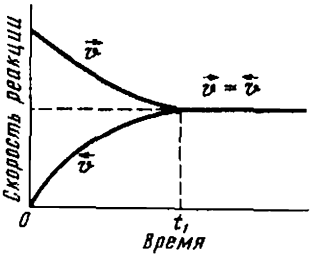


Рис. V.9. *Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени*

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_M^m C_N^n. \qquad (V.29)$$

Если переписать выражение (V.28) так, чтобы k_1 и k_2 оказались в левой части уравнения, а все концентрации реагентов — в правой:

$$k_1/k_2 = C_M^m C_N^n / C_A^a C_B^b. \qquad (V.30)$$

то с учетом уравнения (V.28) получим

$$K_C = k_1/k_2. \qquad (V.31)$$

При заданной температуре константа равновесия химической реакции равна отношению констант скоростей прямого и обратного процессов. *Константа равновесия* K_C *так же, как и* константы скоростей k_1 и k_2, зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходных концентраций веществ в системе. Константы равновесия некоторых реакций приведены в табл. V.1.

Таблица V.1. **Константы равновесия некоторых обратимых реакций при 298,16 К**

Уравнение реакции	K_C
$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$	$1{,}2 \cdot 10^{16}$
$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	10^5
$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$	$1{,}9 \cdot 10^2$
$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$
$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$

Концентрации газообразных веществ в выражении (V.28) могут быть заменены равновесными парциальными давлениями этих веществ:

$$K_p = p_M^m p_N^n / p_A^a p_B^b. \qquad (V.32)$$

Если обратимая реакция протекает в гетерогенной системе, *например*

$$FeO\ (к) + CO\ (г) \rightleftarrows Fe\ (к) + CO_2\ (г)$$

то *константа равновесия* K_p равна отношению равновесных парциальных давлений газообразных веществ (CO_2 и CO) и не зависит от абсолютных и относительных количеств веществ, *находящихся в конденсированной фазе* (Fe и FeO):

$$K_p = p_{CO_2}/p_{CO}.$$

Зависимость константы равновесия от температуры. Зависимость константы равновесия от температуры при $p = \text{const}$ выражается уравнением изобары химической реакции

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}, \qquad (V.33)$$

где ΔH_T^0 — стандартное изменение энтальпии системы при температуре T; ΔS_T^0 — стандартное изменение энтропии системы при той же температуре.

Из уравнения (V.33) следует, что $\ln K_p$, а следовательно, и константа равновесия K_p может при повышении температуры и увеличиваться, и уменьшаться. Это связано со знаком изменения энтальпии ΔH_T^0 (стандартного изобарно-изотермического теплового эффекта реакции). Если прямая реакции экзотермична ($\Delta H_T^0 < 0$), то константа равновесия K_p при повышении температуры уменьшается. И наоборот, если прямая реакция эндотермична ($\Delta H_T^0 > 0$), то величина K_p при повышении температуры увеличивается.

Зависимость константы равновесия от температуры при $V =$ $=$ const выражается уравнением изохоры химической реакции

$$\ln K_C = -\frac{\Delta U_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}, \qquad (V.34)$$

где ΔU_T^0 — стандартное изменение внутренней энергии системы при температуре T; ΔS_T^0 — стандартное изменение энтропии системы при той же температуре.

И при этом характер влияния температуры на величину K_C определяется знаком изменения внутренней энергии ΔU_T^0 (стандартного изохорно-изотермического теплового эффекта реакции).

Принцип Ле Шателье. Химическое равновесие, отвечающее равенству скоростей прямой и обратной реакций ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$) и минимальному значению энергии Гиббса ($\Delta G_{p,T} = 0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Через некоторое время система вновь становится равновесной, т. е. она переходит из одного равновесного состояния в другое. Новое равновесие характеризуется новым равенством скоростей прямой и обратной реакций и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Химическое равновесие называют подвижным. Оно смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций, тем самым нарушая равенство скоростей (V.27). Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($\vec{v} > \overleftarrow{v}$), то равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной ($\vec{v} < \overleftarrow{v}$), то равновесие смещается влево. Направление смещения равновесия в общем случае опре-

деляется принципом Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

Смещение равновесия может быть вызвано изменением температуры, концентрации одного из реагентов, давления. Температура — тот параметр, от которого зависит величина константы равновесия химической реакции. При повышении температуры увеличивается константа равновесия эндотермического процесса ($\Delta H_T^0 > 0$ или $\Delta U_T^0 > 0$). Это значит, что при повышении температуры равновесие смещается вправо тогда, когда прямая реакция идет с поглощением теплоты. Именно в этом проявляется противодействие системы оказанному воздействию. Константа равновесия экзотермического процесса ($\Delta H_T^0 < 0$ или $\Delta U_T^0 < 0$) при повышении температуры уменьшается. Это значит, что при повышении температуры равновесие экзотермической реакции смещается влево.

Скорость как экзотермической, так и эндотермической реакции при повышении температуры возрастает, а при понижении уменьшается [см. уравнение (V.19)]. Однако изменение скоростей $\vec{v}$ и $\overleftarrow{v}$ при повышении (или понижении) температуры не одинаково, поэтому, варьируя температуру, можно смещать равновесие в заданном направлении. Так, например, при повышении температуры равновесие термической диссоциации хлорида аммония $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$ нарушается потому, что скорость прямого процесса $\vec{v}$ возрастает в большее число раз, чем скорость обратного процесса $\overleftarrow{v}$. Через некоторое время скорости обеих реакций вновь становятся одинаковыми, но отличными от первоначальных равновесных скоростей:

$$\vec{v}_{T_2} > \vec{v}_{T_1};\ \overleftarrow{v}_{T_2} > \overleftarrow{v}_{T_1},\ \text{но}\ \vec{v}_{T_1} = \overleftarrow{v}_{T_1}\ \text{и}\ \vec{v}_{T_2} = \overleftarrow{v}_{T_2}.$$

Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов: добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. По принципу Ле Шателье при изменении концентрации одного из участников реакции равновесие смещается в сторону, компенсирующую изменение, т. е. при увеличении концентрации одного из исходных веществ — в правую сторону, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции — в левую.

Действительно, при увеличении концентрации исходного вещества A (или B) в равновесной системе $A + B \rightleftarrows C + D$ равенство скоростей $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ нарушается, так как возрастает скорость прямой реакции $\vec{v} = k_1 C_A C_B$. Равновесие смещается в правую сторону ($\vec{v} > \overleftarrow{v}$). Если же увеличить концентрацию продукта реакции C (или D), то возрастает скорость обратной реакции $\overleftarrow{v} = k_2 C_C C_D$. Равновесие смещается в левую сторону ($\vec{v} < \overleftarrow{v}$).

Если в обратимой реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. Повышение давления при $T = \text{const}$ равносиль-

но сжатию газа, т. е. увеличению его концентрации. При увеличении концентрации газообразного компонента скорость реакции в соответствии с законом действующих масс (V.3) возрастает, что приводит к смещению равновесия в направлении уменьшения концентрации газообразного компонента. При понижении давления при $T = \text{const}$ газ расширяется, и его концентрация в системе падает. Это вызывает уменьшение скорости реакции, участником которой является газообразный компонент; равновесие смещается в направлении увеличения давления газа. Так, например, при увеличении давления (по сравнению с равновесным) на систему

$$CaCO_3\ (к) \rightleftarrows CaO\ (к) + CO_2\ (г)$$

возрастает скорость обратной реакции

$$\vec{v} = k_2 C_{CO_2},$$

что приводит к смещению равновесия в левую сторону. При понижении давления на ту же систему скорость обратной реакции уменьшается. Это приводит к смещению равновесия в правую сторону.

Если в реакции участвует несколько газообразных веществ, то при изменении давления одновременно и одинаково изменяются все их концентрации. Изменяются и скорости процессов. Однако смещения равновесия может при этом не произойти. Например, при увеличении давления на систему $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$ (все вещества газы), находящуюся в состоянии равновесия, смещения равновесия не произойдет, так как обе скорости $\vec{v}$ и $\overleftarrow{v}$ возрастут одинаково (допустим, в четыре раза при увеличении давления вдвое).

Итак, в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и соответственно в сторону уменьшения давления в системе. Наоборот, при внешнем воздействии, вызывающем понижение давления, равновесие смещается в сторону образования большего количества молей газа, что противодействует внешнему воздействию и вызывает увеличение давления в системе.

Принцип Ле Шателье имеет большое практическое значение. На его основе можно подобрать такие условия осуществления химического взаимодействия, которые обеспечивают максимальный выход продуктов реакции. Принцип Ле Шателье справедлив не только для химических равновесий: он приложим и к процессам фазовых превращений: к испарению, конденсации и др.

§ V.6. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

Гетерогенные равновесия, связанные с переходом вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава, называются *фазовыми*. К их числу можно отнести равновесия в процес-

сах испарения, плавления, конденсации и т. п. Фазовые равновесия, так же как химические, характеризуются минимальным значением энергии Гиббса системы* и равенством скоростей прямого и обратного процессов. Так, например, равновесие в системе лед — вода: H_2O (к) $\rightleftarrows H_2O$ (ж) характеризуется равенством скоростей плавления льда и кристаллизации воды.

Для фазовых равновесий справедлив принцип Ле Шателье. В системе лед — вода равновесие можно сместить в правую сторону (в сторону плавления льда), повышая температуру, так как переход H_2O (к) $\rightarrow H_2O$ (ж) сопровождается поглощением энергии ($\Delta H > 0$), а в системе пар — вода: H_2O (г) $\rightleftarrows H_2O$ (ж) при повышении температуры равновесие смещается в левую сторону (в сторону испарения воды), так как поглощением энергии сопровождается процесс H_2O (ж) $\rightarrow H_2O$ (г).

Одним из наиболее общих законов гетерогенных (в том числе и фазовых) равновесий является *правило фаз***. Согласно этому правилу, в равновесной системе число фаз Ф, число независимых компонентов К и число степеней свободы С связаны соотношением

$$C + \Phi = K + n, \qquad (V.35)$$

где n — число внешних факторов, влияющих на равновесие системы.

До сих пор понятие «компонент» использовалось для обозначения какого-либо вещества, являющегося составной частью системы. Например, в водном растворе сульфата меди компонентами являются H_2O и $CuSO_4$. Теперь введем понятие «независимый компонент». Число независимых компонентов К в системе — наименьшее число ее компонентов, достаточное для образования всех фаз данной системы. При рассмотрении фазовых равновесий, когда в системе не происходит химических превращений, понятия «компонент» и «независимый компонент» совпадают. Но если в системе протекает химическая реакция, эти понятия различаются. При химическом равновесии относительные количества всех веществ в системе взаимно связаны. Так, в системе $O_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2O$ три компонента, но независимыми являются только два ($K = 2$), так как при равновесии содержание любого из трех компонентов однозначно определяется содержанием двух других:

$$K_p = p^2_{H_2O} / p^2_{H_2} p_{O_2},$$

где K_p — константа равновесия.

В общем случае число независимых компонентов К равно

---

* Поскольку минимальное значение энергии Гиббса системы означает равенство $\Delta H = T\Delta S$, появляется возможность расчета изменения энтропии ΔS в данном равновесном процессе из соотношения непосредственно измеряемых величин: $\Delta S = \Delta H / T$.

** Правило фаз было установлено Дж. У. Гиббсом во второй половине прошлого столетия.

общему числу компонентов за вычетом числа уравнений независимых реакций, связывающих эти компоненты.

Внешними факторами, влияющими на равновесие системы, чаще всего бывают температура и давление. Тогда $n = 2$, и уравнение (V.35) принимает вид

$$C + Ф = K + 2. \qquad (V.36)$$

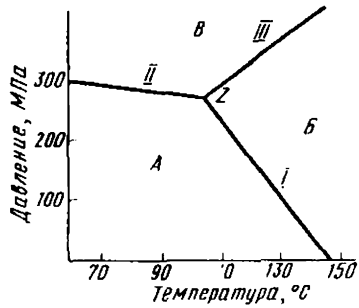


Рис. V.10. Диаграмма состояния AgI(к)

Число степеней свободы (точнее термодинамических степеней свободы) С равно числу условий (температура, давление, концентрация), произвольное изменение которых в известных пределах не меняет числа и вида фаз системы. По числу степеней свободы системы делят на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), бивариантные ($C = 2$) и поливариантные ($C > 2$).

Рассмотрим однокомпонентную систему ($K = 1$). Согласно уравнению (V.36), при $K = 1$, $C = 3 - Ф$. Поскольку число степеней свободы не может быть отрицательным, число фаз однокомпонентной системы, находящихся в равновесии между собой, не может быть больше трех. Однокомпонентные системы могут быть однофазными, двухфазными и трехфазными.

При изучении фазовых равновесий широко применяется графический метод — метод построения диаграмм состояния. Диаграмма состояния может быть построена на основании опытных данных для любого вещества; она позволяет судить об устойчивости какой-либо одной фазы системы и об устойчивости равновесия между двумя или тремя фазами при заданных условиях. На рис. V.10 представлена диаграмма состояния иодида серебра AgI, имеющего три кристаллические модификации: А, Б и В. Каждой модификации, т. е. каждой фазе, отвечает определенная область диаграммы, отделенная от других областей линиями, характеризующими равновесия между двумя отдельными фазами. Так, например, линия *I* характеризует равновесие между кристаллическими модификациями А и Б.

В пределах каждой области диаграммы (А, Б и В) система однофазна ($Ф = 1$) и число степеней свободы ($C = 3 - Ф$) равно двум. Это значит, что в определенных пределах можно менять и температуру, и давление без каких-либо изменений числа или вида фаз. Так, при любом давлении в пределах $0 \text{ МПа} < p < 250 \text{ МПа}$ и любой температуре в интервале $0 \text{ °C} < t < 100 \text{ °C}$ устойчива кристаллическая модификация А, а в условиях $p > 300 \text{ МПа}$ и $t < 110 \text{ °C}$ — модификация В.

Каждая кривая на диаграмме (*I*, *II* и *III*) относится к двухфазной системе ($Ф = 2$). Число степеней свободы, отвечающее равновесию двух фаз, равно единице ($C = 3 - Ф = 1$). Это значит,

что произвольно можно менять только температуру (или только давление). Система моновариантна. Например, кристаллические формы иодида серебра А и Б могут находиться в равновесии при различных температурах и давлениях (кривая *1*), но при этом каждому давлению соответствует строго определенная температура и, наоборот, каждой температуре — строго определенное давление. Так, равновесию А $\rightleftarrows$ Б при 130 °С отвечает $p = 100$ МПа, а при 120 °С $p = 175$ МПа.

Точка *Z* на диаграмме состояния AgI называется тройной *точкой. В ней пересекаются все три кривые. Эта точка отвечает* равновесию между тремя фазами: А, Б и В. Число степеней свободы равновесной трехфазной системы равно нулю ($C = 3 - Ф = 0$). Система инвариантна. Условия равновесия (температура и давление) строго определены, и ни одно из них не может изменяться.

Часто в однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Каждому агрегатному состоянию, т. е. каждой фазе, отвечает определенная область диаграммы состояния вещества. Пограничные линии характеризуют равновесия: а) между газообразной и жидкой фазами, б) между жидкой и твердой фазами, в) между твердой и газообразной фазами. Тройная точка показывает значения *температуры и давления, при которых сосуществуют все три* фазы, т. е. вещество во всех трех агрегатных состояниях.

§ V.7. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Сорбционные процессы. Процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого называется *сорбцией* (от лат. sorbeo — поглощаю). Вещество, частицы которого поглощаются (газ, жидкость или растворенный компонент), называют *сорбатом, а поглотитель* (чаще всего твердое тело) — *сорбентом*. Так, при 288 К и нормальном давлении 1 кг древесного угля сорбирует 0,380 м^3 диоксида серы SO_2 и 0,180 м^3 аммиака NH_3.

Сорбционные процессы играют большую роль в технике. Например, для поддержания высокого вакуума в действующем электронно-вакуумном приборе применяют геттеры — специально изготовленные материалы, которые активно поглощают (сорбируют) остаточные газы. В качестве геттеров используют чаще всего компактные (Zr, Ta, Nb и др.) или распыленные (Ba, Ca, Sr) металлы. Сорбционные процессы широко используют в металлургии при обогащении руд (флотация), в энергетике при водоподготовке (ионный обмен) и во многих других отраслях промышленности.

При контакте сорбент поглощает сорбат или поверхностью, или всем объемом. Сорбция только поверхностью называется *адсорбцией,* а только объемом — *абсорбцией.* Часто адсорбция и

абсорбция протекают совместно. Как правило, адсорбция предшествует абсорбции.

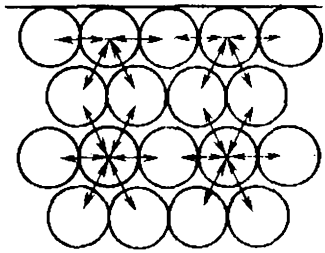


Рис. V.11. Поверхностный слой адсорбента

Адсорбция на поверхности твердых тел. Явление адсорбции было открыто во второй половине XVIII в. Шееле в 1773 г. (Швеция) и Фонтана в 1777 г. (Франция) наблюдали поглощение газов углем, а Т. Е. Ловитц в 1785 г. (Россия) — поглощение углем органических веществ из водных растворов. В 1915 г. Н. Д. Зелинский на основе адсорбции газов активированным углем создал противогаз, который применялся во время первой мировой войны для защиты от отравляющих веществ. Активированный уголь и в настоящее время используют как адсорбент в различных технологических процессах.

Адсорбция играет важную роль во многих физико-химических и физических процессах. Советскими учеными П. А. Ребиндером, Ю. В. Горюновым и Е. Д. Щукиным было, например, установлено, что адсорбция поверхностно-активных веществ уменьшает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и соответственно уменьшает прочность последнего (эффект Ребиндера). Исследование этого явления лежит в основе нового направления науки — физико-химической механики. Использование эффекта Ребиндера дает огромный экономический эффект. Благодаря ему ускоряют процессы механической обработки металлов, бурения горных пород и др.

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента в отличие от энергетического состояния частиц, находящихся в его объеме (рис. V.11). Частицы (молекулы, атомы или ионы) во внутренних слоях вещества испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц. Частицы же поверхностного слоя подвергаются неодинаковому притяжению со стороны частиц внутренних слоев вещества и со стороны частиц граничащей с веществом посторонней фазы. Поэтому частицы поверхностного слоя адсорбента обладают свободной поверхностной энергией, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами, атомами и ионами адсорбата.

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его *удельной площадью поверхности* S_0:

$$S_0 = S/m, \qquad (V.37)$$

где S — площадь поверхности адсорбента; m — масса адсорбента. Поскольку $m = \rho V$, где ρ — плотность; V — объем, уравнение (V.37) можно записать и так:

$$S_0 = 1/\rho \cdot S/V, \qquad (V.38)$$

где $S/V=\delta$ — степень дисперсности (раздробленности) адсорбента.

Таким образом, удельная площадь поверхности адсорбента, а следовательно, и адсорбционная способность будут тем больше, чем больше его степень дисперсности δ или чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент. Активные, т. е. хорошо поглощающие, адсорбенты обладают весьма большой удельной площадью поверхности. Примерами таких высокодисперсных адсорбентов с удельной площадью поверхности до нескольких сотен и даже тысяч квадратных метров на 1 г являются активированный уголь, силикагель, пористые кристаллы цеолитов*.

Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы возникающих взаимодействий различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию).

При *физической адсорбции* частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами сцепления (силами Ван-дер-Ваальса). В связи с этим физическая адсорбция сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом $\Delta H^0_{298}=8\div 20$ кДж/моль и протекает обратимо.

При *хемосорбции* частицы адсорбата и адсорбента связываются более прочными силами сцепления за счет возникающего химического взаимодействия, которое приводит к образованию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Хемосорбция, как правило, сопровождается отрицательным тепловым эффектом, величина которого имеет порядок теплового эффекта экзотермической химической реакции. Примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода металлами. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

Изотерма адсорбции. Процесс отрыва частиц адсорбата от поверхности адсорбента, т. е. явление, обратное адсорбции, называют *десорбцией*. Если в системе адсорбат — адсорбент при заданных условиях скорость адсорбции равна скорости десорбции, состояние системы называют адсорбционным равновесием. Адсорбционное равновесие подвижно и может быть смещено в ту или другую сторону в соответствии с принципом Ле Шателье.

Количественно адсорбцию можно выражать в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента, моль/м^2. Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры и концентрации или давления адсорбата. Кривую зависимости величины адсорбции Γ от равновесных концентраций C или давлений p адсорбата при постоянной температуре T назы-

* Поры цеолитов доступны для молекул небольших размеров и недоступны для молекул больших размеров.

вают изотермой адсорбции: $\Gamma = f(C)$ или $\Gamma = f(p)$ при $T = \text{const}$.

Поверхность адсорбентов обычно неоднородна. Это связано с особенностями их строения и получения. Неоднородность поверхности адсорбента очень усложняет математические зависимости, описывающие адсорбцию. Поэтому для получения простейших закономерностей обращаются к физической адсорбции идеального газа однородной поверхностью адсорбента. К адсорбентам с практически однородной поверхностью относится сажа, прокаленная при 3000 °С. При адсорбции газа на саже образуется мономолекулярный адсорбционный слой, толщина которого определяется размерами молекул адсорбата и их ориентацией на поверхности адсорбента.

Поверхность адсорбента, на которой могут размещаться молекулы адсорбата, ограничена. При условии мономолекулярности адсорбционного слоя ограничена и его толщина l. Поэтому адсорбция не может превышать предельного значения $\Gamma = \Gamma_{max}$. Изотерма адсорбции на однородной поверхности адсорбента была выведена американским ученым Дж. Лэнгмюром. Он предполагал, что адсорбция локализована и идеально обратима. Согласно этому предположению, молекулы газа адсорбируются только на свободных от адсорбата местах поверхности адсорбента, в то время как десорбция молекул осуществляется только с занятых мест. Связь адсорбата с адсорбентом должна быть достаточно прочной для того, чтобы адсорбционный комплекс не перемещался вдоль поверхности адсорбента (локализованная адсорбция).

Для вывода уравнения изотермы монослойной локализованной адсорбции рассмотрим обратимый процесс:

молекула газа + свободное место на поверхности адсорбента $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ локализованный адсорбционный комплекс

Назовем соотношение Γ/Γ_{max} степенью заполнения поверхности адсорбента данным адсорбатом Θ:

$$\Theta = \Gamma/\Gamma_{max}. \qquad (V.39)$$

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

Чтобы произошла адсорбция молекулы газа поверхностью адсорбента, молекула должна удариться о поверхность и попасть при этом на свободное место. Число ударов пропорционально концентрации молекул газа C в объемной фазе, а вероятность попасть на свободное место — доле свободных мест $(1 - \Theta)$. Поэтому скорость процесса адсорбции $v_{адс}$ равна

$$v_{адс} = k_{адс} C(1 - \Theta), \qquad (V.40)$$

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

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

$$v_{дес} = k_{дес}\Theta, \qquad (V.41)$$

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

Адсорбционное равновесие характеризуется равенством $v_{адс} = v_{дес}$. На основании уравнений (V.40) и (V.41) при равенстве скоростей рассматриваемых процессов имеем

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

или

$$k_{адс}/k_{дес} = K_C = \Theta/[C(1-\Theta)], \qquad (V.42)$$

где K_C — константа адсорбционного равновесия при заданной температуре.

Преобразовав уравнение (V.42), получим уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Theta = K_C C/(1 + K_C C). \qquad (V.43)$$

Учитывая соотношение (V.39), уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра можно записать и в виде

$$\Gamma = \Gamma_{max}\frac{K_C C}{1 + K_C C} \qquad (V.44)$$

или

$$\Gamma = \Gamma_{max}\frac{K_p p}{1 + K_p p}, \qquad (V.45)$$

где p — *равновесное парциальное давление адсорбата (газа)*; K_p — константа адсорбционного равновесия.

Графически изотерма адсорбции Лэнгмюра, построенная в координатах $\Gamma = f(C)$ или $\Gamma = f(p)$, представляет собой гиперболу (рис. V.12). В области малых равновесных концентраций (давлений) газа, когда слагаемым $K_C C$ (или $K_p p$) в уравнениях (V.44) и (V.45) можно пренебречь, уравнение Лэнгмюра принимает вид

$$\Gamma = \Gamma_{max} K_C C, \qquad (V.46)$$

$$\Gamma = \Gamma_{max} K_p p^*. \qquad (V.47)$$

В области больших концентраций (давлений) газа, когда в уравнениях (V.44) и (V.45) можно пренебречь единицей, так как $K_C C \gg 1$ ($K_p p \gg 1$), уравнение Лэнгмюра принимает вид $\Gamma = \Gamma_{max}$.

Изотерму адсорбции на неоднородной поверхности обычно получают эмпирическим путем. Одной из подобных изотерм является изотерма Фрейндлиха

$$\Theta = K_C C^{1/n},$$

где K_C и n — постоянные для данной системы величины.

Хроматография. Если адсорбция вещества слоем сорбента осуществляется из потока жидкости или газа, то такая адсорбция называется динамической. На явлении динамической адсорбции основан метод разделения сложных смесей веществ, открытый в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом и названный им хроматографическим.

* Уравнение (V.47) называют уравнением Генри.

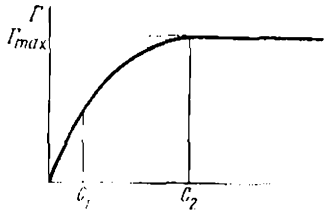


Рис. V.12. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Хроматографическим методом (хроматографией) называют метод разделения, при котором компоненты смеси распределяются между неподвижным слоем твердого поглотителя и потоком газа или раствора.

В качестве твердых поглотителей применяют силикагель, оксид алюминия, активированные угли, а также иониты, как природные, так и синтетические (ионообменные смолы). В последние годы применяют и жидкие поглотители (на твердом носителе).

В настоящее время предложен целый ряд хроматографических методов, которые можно классифицировать по агрегатным состояниям разделяемой смеси и поглотителя (жидкостно-адсорбционная хроматография и др.), по форме осуществления процесса (проявительный, вытеснительный и фронтальный методы), по характеру взаимодействия, лежащего в основе метода (адсорбционный метод, осадочный метод и др.).

Хроматография широко применяется для анализа сложных смесей компонентов, выделения и разделения разнообразных веществ, получения веществ высокой степени чистоты. Например, метод хроматографии используют в производстве трансурановых элементов, в очистке полупроводниковых материалов, для удаления примесей из газов и т. п.

§ V.8. КАТАЛИЗ

Общие понятия. Одним из наиболее распространенных методов ускорения химических реакций является *катализ*. Этот метод осуществляется с помощью *катализаторов* — веществ, резко увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания. Катализаторы могут участвовать в образовании промежуточных продуктов реакции, но к концу взаимодействия они полностью регенерируются.

Если катализатор и взаимодействующие вещества образуют однофазную систему, катализ называют гомогенным. Если же катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы, катализ называют гетерогенным.

Современная техника очень широко использует катализаторы. В настоящее время химическая промышленность более чем на 90 % является каталитической. Велика роль катализа в осуществлении новых процессов органического синтеза. Крупнейшим успехом в этом направлении стало получение искусственного синтетического каучука из этанола, осуществленное впервые в СССР акад. С. В. Лебедевым; в 1930 г. был построен опытный завод, а в 1932 г. началось промышленное производство. Катали-

тические методы используют и при переработке нефти. До 1940 г. переработка нефти осуществлялась преимущественно термическими способами. В настоящее время их заменили каталитические процессы.

Катализ — наиболее эффективный метод интенсификации промышленных химических процессов. От развития катализа в значительной мере зависит прогресс не только химической, но и других отраслей народного хозяйства. Осуществление многих термодинамически возможных и экономически выгодных процессов: получение новых материалов, реализация более совершенных технологических схем, использование более доступных сырьевых ресурсов, решение ряда проблем охраны окружающей среды (очистки сточных вод и газовых выбросов) — неразрывно связано с изысканием достаточно активных катализаторов.

Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительном тракте, в крови, в клетках человека и животных, являются каталитическими реакциями; они ускоряются ферментами. Все ферменты — белковые вещества. Так, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Расщепление белков в желудке катализируется ферментом пепсином. Ферменты — исключительно активные катализаторы; их действие отличается высокой избирательностью.

Теория каталитических реакций исходит из некоторых общих положений: а) катализ как метод изменения скорости реакции применим только тогда, когда энергия Гиббса взаимодействия при данных условиях отрицательна ($\Delta G < 0$); б) в присутствии катализатора изменяется механизм химической реакции, она протекает через новые стадии, каждая из которых характеризуется невысокой энергией активации. Таким образом действие катализатора сводится к тому, что он значительно снижает энергию активации катализируемой реакции; в) при катализе не изменяется тепловой эффект реакции; г) если катализируемая реакция обратима, катализатор не влияет на равновесие, не меняет константы равновесия и равновесных концентраций компонентов системы. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции, тем самым сокращая время достижения равновесия; д) катализаторы обычно действуют избирательно, селективно. Катализатор, активно ускоряющий одно взаимодействие, безразличен к другому. Избирательность действия зависит не только от природы катализатора, но и от условий его применения.

Активность того или иного катализатора зависит от многих факторов. Изменяя эти факторы, можно соответствующим образом изменять активность и избирательность действия катализатора. Прежде всего при неизменных условиях скорость каталитической реакции пропорциональна (в определенных пределах) количеству катализатора. Активность того или иного катализатора может быть резко повышена или понижена различными добавками. Добавки, увеличивающие активность катализатора, называются промоторами. Активность, селективность и срок службы катализатора во многом зависят от температуры

проведения каталитической реакции. Для каждой каталитической реакции максимальная активность катализатора отвечает строго определенному температурному режиму процесса.

До настоящего времени еще не создана общая теория катализа, которая позволяла бы предвидеть, какой катализатор для данной реакции является наилучшим. Часто это важнейшая проблема решается чисто эмпирическим путем, подбором катализатора для данной реакции.

Гомогенный катализ. Для объяснения механизма гомогенного катализа наибольшее распространение получила теория промежуточных соединений, предложенная французским химиком Сабатье и развитая в работах Н. Д. Зелинского и его школы. Согласно этой теории катализатор реагирует с исходными веществами, образуя нестойкие промежуточные соединения, последующие превращения которых приводят к образованию нужных продуктов реакции и регенерации катализатора.

Химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами направляет реакцию по пути, отличному от того, что осуществляется в отсутствие катализатора. В результате этого уменьшается энергия активации протекающего взаимодействия и увеличивается его скорость. В общем виде схему гомогенной каталитической реакции можно представить себе так:

в отсутствие катализатора

$$A \rightarrow B$$

в присутствии катализатора K

$$A + K \rightarrow [AK] \text{ (первая стадия)},$$
$$[AK] \rightarrow B + K \text{ (вторая стадия)}.$$

Примером может служить реакция разложения пероксида водорода (жидкость) в присутствии растворенного иода: в отсутствие катализатора реакция протекает с невысокой скоростью и отвечает уравнению

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

В присутствии катализатора (I_2) реакция ускоряется и идет по стадиям:

$$\frac{1}{2}H_2O_2 + \frac{1}{2}I_2 \rightarrow [HI] + \frac{1}{2}O_2$$

$$\frac{1}{2}H_2O_2 + [HI] \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}I_2$$

Промежуточный продукт реакции HI образуется в первой стадии процесса и разлагается во второй. В образовании HI участвует катализатор, но к концу взаимодействия он полностью регенерируется. В качестве гомогенных катализаторов в последние годы все шире применяют комплексные соединения переходных металлов.

Гетерогенный катализ. Гетерогенный катализ всегда начинается с адсорбции молекул исходных веществ на поверхности твердого катализатора. При этом только обратимая адсорбция является началом каталитической реакции. Необратимая хемосорбция приводит к образованию на поверхности катализатора устойчивых соединений и тем самым к снижению активности катализатора.

При обратимой адсорбции молекул исходных веществ поверхностью твердого катализатора происходит ослабление связей между атомами в молекулах адсорбата. За этот счет снижается энергия активации катализируемой реакции, течение которой с высокой скоростью осуществляется на поверхности катализатора. Например, энергия активации реакции разложения аммиака $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ в присутствии платинового катализатора уменьшается с 330 до 160 кДж/моль.

В 1929 г. А. А. Баландиным была создана мультиплетная теория гетерогенного катализа, в основу которой положен принцип структурного и энергетического соответствия между катализатором и реагирующими веществами. Согласно этой теории, каталитически активными центрами катализатора являются мультиплеты — совокупности поверхностных атомов, участвующих в акте химического превращения. Катализатор активен лишь в том случае, если соблюдается соответствие расположения атомов в мультиплете и в реагирующей молекуле. Структурное соответствие обеспечивает избирательность катализатора. Вторым условием активности катализатора является энергетическое соответствие связей между атомами в молекулах реагирующих веществ и связей, которые образуют эти атомы с атомами катализатора. Мультиплетная теория позволяет рассчитывать оптимальные значения энергий связей и межатомных расстояний у реагирующих веществ и катализаторов и осуществлять выбор наилучшего катализатора.

Учение о гетерогенном катализе получило дальнейшее развитие в исследованиях Н. И. Кобозева (теория активных ансамблей), Н. Н. Семенова и В. В. Воеводского (радикальная или цепная теория катализа), Ф. Ф. Волькенштейна и других ученых (электронная теория катализа).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций в системе $2SO_2(г) + O_2(г) \rightarrow 2SO_3(г)$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ $C_{SO_2} = a$; $C_{O_2} = b$; $C_{SO_3} = d$. Согласно закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций до изменения объема равны

$$\vec{v} = k_1 a^2 b; \qquad \overleftarrow{v} = kd^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $C_{SO_2} = 3a$; $C_{O_2} = 3b$; $C_{SO_3} = 3d$. При новых концентрациях скорости v' прямой и обратной реакций будут равны

$$\vec{v}' = k_1(3a)^2\,3b = 27k_1a^2b;$$

$$\overleftarrow{v}' = k_2(3c)^2 = 9k_2d^2.$$

Из четырех указанных уравнений получим

$$\vec{v}'/\vec{v} = 27k_1a^2b/k_1a^2b = 27;$$

$$\overleftarrow{v}'/\overleftarrow{v} = 9k_2d^2/k_2d^2 = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной — в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3.

Пример 2. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2?

Р е ш е н и е. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

$$v_{t_2} = v_{t_1}\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad v_{t_2} = v_{t_1}2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{t_1}2^4 = 16v_{t_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{t_2}, протекающей при 70 °С, увеличилась по сравнению со скоростью реакции v_{t_1}, протекающей при 30 °С, в 16 раз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы

$$CO(г) + H_2O(г) \rightleftarrows CO_2(г) + H_2(г)$$

при 850 °С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации $C_{CO\,исх} = 3$ моль/л, $C_{H_2O\,исх} = 2$ моль/л.

Р е ш е н и е. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей есть тоже величина постоянная и называется константой равновесия данной системы:

$$\vec{v} = k_1C_{CO}C_{H_2O}; \quad \overleftarrow{v} = k_2C_{CO_2}C_{H_2};$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{CO_2}C_{H_2}}{C_{CO}C_{H_2O}}.$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_C входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $C_{CO_2\,равн} = x$ моль/л. Количество молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. Столько же молей CO и H_2O расходуется для образования x молей CO_2 и H_2. Следовательно, равновесные концентрации всех веществ составляют:

$$C_{CO_2\,равн} = C_{H_2\,равн} = x \text{ моль/л};$$

$$C_{CO\,равн} = (3 - x) \text{ моль/л}; \quad C_{H_2O\,равн} = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, рассчитаем x:

$$1 = \frac{x^2}{(3 - x)(2 - x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6; \quad x = 1{,}2 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$C_{CO_2\,равн} = 1{,}2 \text{ моль/л}; \quad C_{H_2\,равн} = 1{,}2 \text{ моль/л};$$

$$C_{CO\,равн} = 3 - 1{,}2 = 1{,}8 \text{ моль/л}; \quad C_{H_2O\,равн} = 2 - 1{,}2 = 0{,}8 \text{ моль/л}.$$

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению

$$PCl_5(г) \rightleftarrows PCl_3(г) + Cl_2(г);\ \Delta H^0_{298} = 92{,}59\ кДж/моль.$$

Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону реакции разложения PCl_5?

Решение. Смещением, или сдвигом, химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5, так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2.

Пример 5. Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \text{ или } 2{,}3\lg k = 2{,}3\lg A - E_a/RT.$$

Логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно равен

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К). Подставив в это уравнение данные задачи, получим

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{19{,}1}\left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400}\right) \approx 5,$$

откуда

$$k_{T_2}/k_{T_1} \approx 10^5.$$

Пример 6. Рассчитать константу равновесия химической реакции K_p при 1000 К, если стандартная энергия Гиббса при этой температуре равна $\Delta G^0 = -191$ кДж/моль.

Решение. Константа равновесия химической реакции связана со стандартной энергией Гиббса уравнением

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p = -2{,}3RT\lg K_p,$$

откуда

$$\lg K_p = -\Delta G^0/2{,}3RT.$$

Подставляя в это уравнение числовые значения, получаем

$$\lg K_p = \frac{-(-191 \cdot 10^3)\ Дж/моль}{2{,}3 \cdot 8{,}32\ Дж/(моль \cdot К) \cdot 1000\ К} = 10,$$

откуда $K_p = 10^{10}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Вычислите константу равновесия реакции

$$CO(г) + H_2O(г) \rightleftarrows CO_2(г) + H_2(г)$$

если начальные концентрации веществ (моль/л): $C(CO) = 0{,}01$; $C(H_2O) = 0{,}02$; $C(H_2) = 0{,}01$; $C(CO_2) = 0{,}01$. Концентрация CO в состоянии равновесия равна 0,007 моль/л. *Ответ:* 1,42.

2. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B обратимой гомогенной химической реакции $A(г) + 2B(г) \rightleftarrows C(г)$. При равновесии концентрации участвующих в реакции веществ равны (моль/л): $C(A) = 0{,}06$; $C(B) = 0{,}12$; $C(C) = 0{,}0216$. *Ответ:* $K_p = 25$; $C(A)_{исх} = 0{,}0816$ моль/л, $C(B)_{исх} = 0{,}1632$ моль/л.

3. Исходная смесь состоит из 0,30 моль/л H_2 и 0,20 моль/л N_2. Равновесие наступит, когда прореагирует 0,24 моль/л H_2. Вычислите константу равновесия химической реакции $3H_2(г) + N_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$. *Ответ:* 987,6.

4. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций и в какую сторону сместится равновесие в системе $A(г) + 2B(г) \rightleftarrows C(г)$, если увеличить парциальные давления всех веществ в 3 раза?

5. Рассчитайте начальную скорость реакции $A + 2B \rightarrow C$ и скорость этой реакции через некоторое время, когда концентрация A уменьшится на 0,1 моль/л. Начальная концентрация вещества A равна 0,3 моль/л, а вещества B — 0,5 моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4 $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$. *Ответ:* $v_{нач} = 0{,}03$ моль/л (л·с); $v = 0{,}0072$ моль/(л·с).

6. Выведите уравнение константы химического равновесия для реакции

$$MgO(к) + CO_2(г) \rightleftarrows MgCO_3(к) \quad \Delta H < 0$$

Какими способами можно сместить химическое равновесие этой реакции влево?

7. Вычислите константу равновесия химической реакции

$$2SO_2(г) + O_2(г) \rightleftarrows 2SO_3(г)$$

протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре. Начальные концентрации веществ равны (моль/л): $C(SO_2) = 0{,}08$, $C(O_2) = 0{,}06$. К моменту наступления равновесия в смеси остается 20 % первоначального количества SO_2. *Ответ:* $\approx 5{,}7 \cdot 10^2$.

8. Константа равновесия химической реакции $H_2(г) + I_2(г) \rightleftarrows 2HI(г)$ при некоторой температуре равна 4. Рассчитайте равновесную концентрацию HI, если исходные концентрации H_2 и I_2 равны соответственно 0,030 и 0,012 моль/л. *Ответ:* $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

9. Химическое равновесие гомогенной реакции $A(г) + B(г) \rightleftarrows 2C(г)$ установились при следующих концентрациях (моль/л): $C(A) = 0{,}08$; $C(B) = 0{,}02$; $C(C) = 0{,}40$. В равновесную систему добавили без изменения объема 0,20 моль/л вещества B. Рассчитайте равновесные концентрации, установившиеся после смещения химического равновесия, если температура системы поддерживается постоянной. *Ответ:* $C(A) = 0{,}0175$; $C(B) = 0{,}1575$; $C(C) = 0{,}525$ моль/л.

10. При синтезе аммиака при некоторых условиях в равновесии находятся 0,1 моль/л N_2; 0,2 моль/л H_2 и 0,8 моль/л NH_3. Вычислите константу равновесия и рассчитайте исходные концентрации азота и водорода. *Ответ:* $K = 800$; $C(N_2)_{исх} = 0{,}5$ моль/л; $C(H_2)_{исх} = 1{,}4$ моль/л.

11. Константа равновесия гетерогенной реакции

$$FeO(к) + CO(г) \rightleftarrows Fe(к) + CO_2(г)$$

равна 0,5. Чему равны равновесные концентрации CO и CO_2, если их начальные концентрации равны (моль/л): $C(CO) = 0{,}05$; $C(CO_2) = 0{,}01$? *Ответ:* $C(CO)_{равн} = 0{,}04$ моль/л; $C(CO_2)_{равн} = 0{,}02$ моль/л.

12. Во сколько раз изменится константа скорости реакции при увеличении температуры от 500 до 1000 К, если энергия активации равна 95,5 кДж/моль? *Ответ:* в 10^5 раз.

13. Рассчитайте изменение константы скорости реакции при увеличении тем-

пературы с 500 до 1000 К, если энергия активации равна 38,2 кДж/моль. *Ответ:* в 100 раз.

14. Определите энергию активации реакции, если при изменении температуры от 330 до 400 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз. *Ответ:* 191 кДж/моль.

15. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 500 до 1000 К константа скорости реакции возросла в 100 раз. *Ответ:* 38,2 кДж/моль.

16. Рассчитайте энергию активации, если при увеличении температуры от 500 до 1000 К константа скорости химической реакции возросла в 10^5 раз. *Ответ:* 95,5 кДж/моль.

17. Рассчитайте константу равновесия K_p химической реакции при 300 К, если стандартная энергия Гиббса реакции при этой температуре равна 57,3 кДж/моль. *Ответ:* $K_p = 10^{10}$.

18. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия K_p равна 10^{10}. *Ответ:* 191,1 кДж/моль.

19. Рассчитайте константу равновесия K_p химической реакции при 1000 К, если стандартная энергия Гиббса реакции при этой температуре равна 19,1 кДж/моль. *Ответ:* $K_p = 10$.

20. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия реакции равна 10. *Ответ:* $\Delta G^0 =$ 19,1 кДж/моль.

21. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры от 300 до 400 К, если температурный коэффициент γ равен 2? Чему равна энергия активации этой реакции? *Ответ:* в 1024 раза; $E_a = 69{,}1$ кДж/моль.

22. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры от 300 до 350 К, если температурный коэффициент $\gamma = 3$? Чему равна энергия активации этой реакции? *Ответ:* в 243 раза; $E_a = 95{,}5$ кДж/моль.

23. Определите константу равновесия K_p химической реакции при 500 К, если стандартная энергия Гиббса равна 95,5 кДж/моль. *Ответ:* $K_p = 10^{10}$.

24. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 500 К, если константа равновесия $K_p = 10^{10}$. *Ответ:* 95,5 кДж/моль.

25. Рассчитайте изменение скорости химической реакции $2CO(г) + O_2(г) = 2CO_2(г)$ при уменьшении давления в системе (за счет ее расширения) в 10 раз. Температура системы поддерживается постоянной. *Ответ:* скорость уменьшается в 1000 раз.

26. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $A + 2B = C$ при увеличении давления в системе в 4 раза и одновременном повышении температуры на 40 °С? Реагирующие вещества — газы. Температурный коэффициент реакции равен 2. *Ответ:* в 1024 раза.

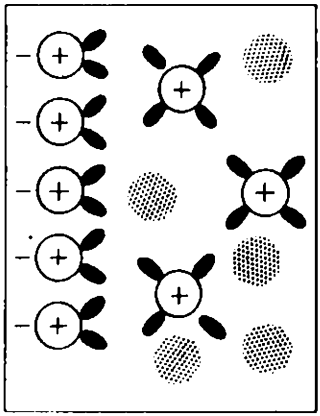
27. Вычислите температурный коэффициент реакции γ, если константа скорости этой реакции при 120 °С равна $5{,}88 \cdot 10^{-4}$, а при 170 °С — $6{,}7 \cdot 10^{-2}$. *Ответ:* 2,58.

28. Что называется скоростью химической реакции? В каких единицах она измеряется? Почему при повышении концентрации реагирующих веществ и температуры скорость реакции увеличивается?

29. Химическое равновесие в гомогенной системе $2A(г) = B(г) + C(г)$ установилась при следующих концентрациях, моль/л: $C(A) = 0{,}4$; $C(B) = 0{,}4$; $C(C) = 0{,}4$. Затем в систему ввели 0,2 моль/л вещества B. Рассчитайте новые равновесные концентрации всех веществ, если температура системы поддерживается постоянной. *Ответ:* $C(A) = 0{,}46$; $C(B) = 0{,}57$; $C(C) = 0{,}37$ моль/л.

30. Во сколько раз уменьшится скорость реакции $2A(г) + B(г) = 2C(г)$ при уменьшении парциального давления всех веществ в системе в три раза и одновременном понижении температуры системы на 30 °С? Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2. *Ответ:* в 216 раз.

3



РАСТВОРЫ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Глава VI
Растворы. Дисперсные системы

Глава VII
Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы

Глава VIII
Коррозия и защита металлов

Глава VI

РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ VI.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ

В лабораториях и промышленности чаще имеют дело не с индивидуальными веществами, а с гетерогенными или гомогенными смесями двух и более веществ. Гомогенные смеси веществ переменного состава называются растворами. Компонент раствора, концентрация которого выше других компонентов, является растворителем. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкие и твердые растворы.

Газовые растворы. В газообразном состоянии частицы слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому газовый раствор при обычном давлении можно считать смесью компонентов. Примером газового раствора служит воздух, состоящий из азота, кислорода, диоксида углерода, паров воды и других газов.

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов. При невысоких давлениях газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

При повышении давления растворимость жидких и твердых веществ в газах растет. Например, в пар высокого давления переходят из раствора соли, оксиды кремния и другие вещества.

Жидкие растворы. К жидким растворам относят растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидких растворителях. В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества на ионы различают растворы электролитов и растворы неэлектролитов.

В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, Д. П. Коновалова, Н. А. Измайлова, К. П. Мищенко, О. Я. Самойлова и др.

Еще в конце XIX в. все растворы считались физическими смесями двух или нескольких веществ, в которых отсутствуют какие-либо взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Химические явления в процессе растворения впервые были отмечены Д. И. Менделеевым. Химическое взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества называется сольватацией, а получающиеся при этом соединения сольватами. Частный случай взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем — водой был назван гидратацией, а продукты взаимодействия (например, $H_2SO_4 \times \times H_2O$) — гидратами. Гидратная теория растворов объяснила целый ряд явлений, наблюдавшихся при растворении. С точки зрения гидратной теории закономерно и выделение теплоты, так как образование гидратов — обычно экзотермический процесс. Получило объяснение и скачкообразное изменение некоторых свойств растворов при непрерывном изменении содержания растворенного вещества. Скачкообразное изменение свойств отвечает изменению состава продукта взаимодействия растворителя с растворенным веществом (гидрата) при увеличении (или уменьшении) содержания растворенного вещества в растворе.

Твердые растворы — это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Все кристаллические твердые тела способны образовывать твердые растворы в большинстве случаев с узкими пределами концентрации растворяющегося компонента. Однако известны системы с полной взаимной растворимостью, например Cu — Ag и Ag — Au.

Различают твердые растворы замещения и внедрения. В твердых растворах замещения частицы растворяющегося компонента (атомы, ионы, молекулы) замещают в узлах решетки частицы основного компонента. Растворы замещения образуются, когда

размеры частиц примерно одинаковы и кристаллические решетки однотипны, в том числе и по характеру химической связи.

Если частицы компонентов существенно различаются по размерам, то происходит внедрение частиц одного компонента в междоузлия решетки другого компонента и образуется твердый раствор внедрения. Примерами твердых растворов внедрения могут служить растворы водорода, азота, кислорода и других неметаллов в металлах.

§ VI.2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

Жидкие растворы рассматриваются более подробно, поскольку они имеют наибольшее распространение и применение.

Способы выражения концентрации растворов. Концентрацией называют отношение количества (моль) или массы (г) вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора либо растворителя. Наиболее распространены следующие способы выражения концентрации растворов.

Молярная концентрация $C(X)$ — отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора [моль/м^3]. На практике молярную концентрацию выражают обычно в дольных производных единицы объема: моль/дм^3 или моль/л. Так, например, $C(H_2SO_4) = 1$ моль/л или $C(KOH) = 0{,}01$ моль/л. При $C = 1$ моль/л раствор называют одномолярным, при $C = 0{,}01$ моль/л — сантимолярным и т. п. Приняты и такие обозначения: 1 М раствор H_2SO_4; 0,01 М раствор KOH.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) $C(X)$ — это отношение количества вещества эквивалента, содержащегося в растворе, к объему этого раствора [моль/м^3]. На практике нормальную концентрацию по аналогии с молярной выражают в моль/л. Так, например, $C(H_2SO_4) = 1$ моль/л или $C(KOH) = 0{,}01$ моль/л. При $C(B) = 1$ моль/л раствор называют нормальным, при $C(B) = 0{,}01$ моль/л — сантинормальным и т. п. Приняты и такие обозначения: 1 н. раствор H_2SO_4; 0,01 н. раствор KOH.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Моль вещества эквивалента содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов.

Зная молярную концентрацию раствора, легко вычислить его нормальную концентрацию и наоборот.

Пример 1. $C(H_2SO_4) = 1$ моль/л, т. е. раствор H_2SO_4 одномолярный (1 М). В одном моле заключено 2 моль эквивалентов H_2SO_4, так как эквивалент равен $^1/_2\,H_2SO_4$. Следовательно, при $C(H_2SO_4) = 1$ моль/л концентрация вещества эквивалента $C(H_2SO_4) = 2$ моль/л (2н.).

Пример 2. Химическая формула *гидроксида калия* — KOH, *эквивалент* гидроксида калия — KOH; из этого следует, что молярная и нормальная концентрации раствора KOH численно совпадают: $C(KOH) = C(KOH)$.

Моляльность $b(X)$ — отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к массе растворителя [моль/кг]. Например, $b(KOH/H_2O) = 2$ моль/кг *или* $b(NaOH/H_2O) = 0{,}1$ моль/кг.

Молярная доля N — отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора. *Молярная доля* некоторого компонента i в растворе N_i обычно выражается в процентах (%).

Титр раствора T — масса вещества, содержащаяся в одном кубическом сантиметре (одном миллилитре) раствора [г/мл]. Например, T (HCl) = 0,02 г/мл, т. е. в 1 мл раствора содержится 0,02 г HCl.

Массовая доля ω — отношение массы данного компонента в растворе к массе всего раствора. Массовая доля выражается обычно в процентах и показывает, сколько граммов данного компонента содержится в 100 г раствора.

Растворимость. Способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях имеет количественное выражение, называемое растворимостью. Растворимость всегда равна концентрации насыщенного при данных условиях раствора. Понятие «насыщенный раствор» связано с обратимостью процесса растворения. На границе раздела вещество — растворитель одновременно идут два процесса: растворение и выделение вещества из раствора. Если скорости этих процессов равны, система находится в состоянии динамического равновесия ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$), отвечающего насыщению раствора.

Всякий раствор, концентрация которого при заданных условиях меньше растворимости вещества, является ненасыщенным: скорость растворения при контакте вещества с растворителем больше скорости выделения вещества из раствора ($\vec{v} > \overleftarrow{v}$). При определенных условиях можно получить раствор, концентрация вещества в котором больше растворимости. Такой раствор называют пересыщенным: контакт раствора с веществом вызывает выделение вещества из раствора ($\vec{v} < \overleftarrow{v}$). Концентрация пересыщенного раствора падает до тех пор, пока не становится равной растворимости вещества при данных условиях.

Поскольку понятие насыщения раствора связано с равновесием процесса растворения, его можно относить только к определенным условиям: раствор, насыщенный при одной температуре, может стать ненасыщенным (*или* пересыщенным) при другой. Таким образом, растворимость вещества является функцией температуры, а если растворяемое вещество газообразно, то и функцией давления газа над раствором*. Чаще всего растворимость

* Генри установил закон: растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором $N_i = Kp_i$, где N_i — молярная доля газа в растворе; p_i — парциальное давление газа над раствором; K — константа Генри. Закон Генри справедлив лишь для случая, когда паровая фаза подчиняется законам идеальных газов, в частности закону Дальтона.

твердых веществ при повышении температуры увеличивается, а жидких и газообразных — уменьшается.

Растворимость жидкостей в жидкостях определяется прежде всего характером связей между молекулами этих жидкостей. Вещества с одинаковым характером связей имеют большую тенденцию к взаимной растворимости, или, короче, подобное растворяется в подобном. Так, полярные и ионные вещества хорошо растворимы в полярных растворителях, неполярные — в неполярных растворителях.

Закон Рауля. Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального раствора. Идеальным называют раствор, в котором силы межмолекулярного взаимодействия отдельных компонентов (например, А—А, В—В, А—В) одинаковы и между компонентами нет химического взаимодействия. Образование такого раствора сопровождается нулевым тепловым эффектом ($\Delta H = 0$); каждый компонент ведет себя в идеальном растворе независимо от остальных компонентов, и свойства раствора при данных условиях определяются только концентрацией растворенного вещества. Из реальных растворов лишь разбавленные растворы неэлектролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным.

В 80-х годах XIX столетия французский ученый Рауль, исследуя свойства разбавленных растворов малолетучих неэлектролитов, установил, что относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = n_B/(n_A + n_B), \qquad \text{(VI.1)}$$

где p_A^0 и p_A — давление насыщенного пара растворителя А над чистым растворителем и над раствором соответственно; n_A — число молей растворителя А в растворе; n_B — число молей растворенного малолетучего неэлектролита В в растворе.

Из закона Рауля вытекает, что при некоторой температуре T давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем p_A^0 всегда больше, чем над раствором p_A. При этом разность $\Delta p_A = p_A^0 - p_A$ тем значительнее, чем выше концентрация растворенного вещества.

Кипение и замерзание растворов. Следствием снижения давления насыщенного пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{кип}$ по сравнению с чистым растворителем и понижением температуры его замерзания $\Delta t_{зам}$.

Часто из растворов переходит в пар при кипении или кристаллизуется при замерзании только растворитель, вследствие чего концентрация раствора по мере его кипения или замерзания возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания раствора. Таким образом, раствор в отличие от чистого растворителя кипит или замерзает не при постоянной температуре,

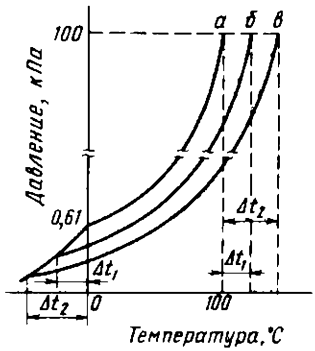


Рис. VI.1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над чистым растворителем (*а*) и раствором малолетучего неэлектролита с концентрацией C_1 (*б*) и C_2 (*в*) ($C_2 > C_1$)

а в некотором температурном интервале. Так, если раствор кипит, то начало температурного интервала называют температурой кипения раствора, а конец — температурой конденсации. Если же раствор замерзает, то начало температурного интервала называют температурой кристаллизации, а конец — температурой плавления.

Всякая жидкость начичает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает внешнего (атмосферного) давления. Так, вода при давлении 101 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре $p^0_{H_2O} = 101$ кПа. Поскольку при заданной температуре $p^0_{H_2O}$ всегда больше p_{H_2O}, давление насыщенного водяного пара над раствором при 100 °С не достигает 101 кПа и раствор при 100 °С не закипает. Чтобы p_{H_2O} стало равным 101 кПа, требуется еще некоторое повышение температуры Δt, величина которого зависит от концентрации раствора. Температура кипения водного раствора выше 100 °С (рис. IV.1), причем $\Delta t_{кип}$ тем больше, чем выше концентрация раствора.

При замерзании жидкостей кристаллизация начинается при той температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкой фазой становится равным давлению насыщенного пара над твердой фазой. Так, вода замерзает при 0 °С потому, что при этой температуре давление насыщенных паров H_2O над жидкостью и над льдом одинаково (0,61 кПа). Поскольку при заданной температуре давление насыщенного водяного пара над раствором меньше, чем над чистой водой ($p_{H_2O} < p^0_{H_2O}$), то при 0 °С значение p_{H_2O} не достигает 0,61 кПа и раствор при 0 °С не замерзает. При более низких температурах давление насыщенных паров H_2O над жидкой и твердой фазами становится одним и тем же, раствор замерзает (рис. VI.1). Температура замерзания раствора тем ниже, чем больше его концентрация.

Для разбавленных растворов малолетучих неэлектролитов повышение температуры кипения $\Delta t_{кип}$ и понижение температуры замерзания $\Delta t_{зам}$ не зависят от природы растворенного вещества и прямо пропорциональны числу молей растворенного вещества n

$$\Delta t_{кип} = K_э n, \qquad (VI.2)$$

$$\Delta t_{зам} = K_к n, \qquad (VI.3)$$

где $K_э = RT^2_{исп}/(1000\lambda_{исп})$ — эбулиоскопическая постоянная; $K_к = RT^2_{пл}/(1000\lambda_{пл})$ — криоскопическая постоянная; $\lambda_{исп}$, $\lambda_{пл}$ — удельная теплота испарения и плавления растворителя соответственно,

Дж/г; $T_{исп}$, $T_{пл}$ — температура испарения и плавления растворителя.

Уравнения (VI.2) и (VI.3) применяют для расчета молярных масс малолетучих неэлектролитов, подставив вместо n соотношение m/M, где m — масса растворенного вещества; M — молярная масса вещества:

$$M = K_э m/\Delta t_{кип} \qquad (VI.4)$$

и

$$M = K_к m/\Delta t_{зам}. \qquad (VI.5)$$

При определении молярных масс неэлектролитов методами эбулиоскопии и криоскопии значения $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ находят экспериментально.

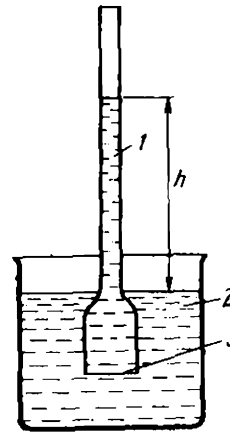


Рис. VI.2. Схема осмометра:
1 раствор; *2* вода; *3* полупроницаемая перегородка

Осмотическое давление. Раствор представляет собой однородную систему. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора. Однако движение частиц растворенного вещества и растворителя может стать направленным, если привести в соприкосновение два раствора с разными концентрациями (C_1 и C_2). Молекулы растворителя и растворенного вещества будут диффундировать преимущественно в том направлении, где их концентрация ниже. Так, например, если $C_1 > C_2$, то молекулы растворителя с большей скоростью будут переходить в раствор с концентрацией C_1, а молекулы растворенного вещества — в раствор с концентрацией C_2. Такая двусторонняя диффузия приведет к выравниванию концентраций ($C_1 = C_2$).

Диффузия может стать односторонней, если растворы разделить полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя. При условии, что $C_1 > C_2$, молекулы растворителя с большей скоростью будут диффундировать в направлении $C_2 \rightarrow C_1$, и объем раствора с концентрацией C_1 несколько возрастет. Такая односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку* называется *осмосом*. Схема осмометра представлена на рис. VI.2. Столб жидкости с высотой h образовался за счет осмоса. Осмос прекращается тогда, когда скорости перехода молекул растворителя через полупроницаемую перегородку в обоих направлениях становятся одинаковыми. Для количественной характеристики осмотических свойств растворов по отношению к чистому растворителю вводится понятие об

* Полупроницаемыми могут быть пленки животного и растительного происхождения; их можно получать также искусственно.

осмотическом давлении, равном силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей проникать молекулы растворителя через полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление $p_{осм}$ численно равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h, препятствующему односторонней диффузии растворителя. Осмотическое давление зависит от температуры раствора и его концентрации и не зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Закон Вант-Гоффа. В 1886 г. Вант-Гофф показал, что для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается уравнением (закон Вант-Гоффа)

$$p_{осм} = CRT, \qquad \text{(VI.6)}$$

где C — молярная концентрация раствора неэлектролита, моль/л.

По уравнению Вант-Гоффа можно определять молярную концентрацию, а соответственно и молярную массу веществ (осмотический метод).

Активность. Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящей в них концентрации компонентов ввести активность. Активность a связана с концентрацией следующим соотношением

$$a = \gamma C, \qquad \text{(VI.7.)}$$

где γ — коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо из свойств раствора (например, температуру кипения или замерзания) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментально полученной величины на теоретически рассчитанную по законам идеальных растворов:

$$\gamma = \frac{\text{экспериментальная величина}}{\text{теоретическая величина}}. \qquad \text{(VI.8)}$$

Числитель и знаменатель имеют одну и ту же размерность, поэтому коэффициент активности — безразмерная величина.

Сольватация. Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация совмещены.

В случае ассоциированных веществ* первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества.

Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества AB и $(n+m)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы $AB(n+m)S$:

$$AB + (n + m)S \rightleftarrows AB(n + m)S \qquad (а)$$

Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):

$$AB(n + m)S \rightleftarrows A^{p+}nS + B^{q-}mS \qquad (б)$$

Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

Растворы неэлектролитов. Если процесс сольватации останавливается на стадии (а), то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа, Генри, см. § VI.2). Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводородов в углеводородах.

Растворы электролитов. Если процесс сольватации протекает до стадии (б), то система является раствором электролита, т. е. имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Идея этого процесса была выдвинута С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:

$$AB + (n + m)S \rightleftarrows A^{p+}nS + B^{q-}mS$$

Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:

$$CH_3COOH + (n + m)H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- \cdot nH_2O + H^+ \cdot mH_2O$$

* Ассоциацией называется объединение одинаковых молекул.

Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций сольватированные ионы обычно записывают или $CH_3COO^- \cdot aq$ и $H^+ \cdot aq$, или CH_3COO^- и H^+.

При растворении ионного соединения процесс сольватации, в результате которого происходит электролитическая диссоциация, может протекать практически необратимо:

$$A^{p'}B^{q} + (n+m)S \rightarrow A^{p'}nS + B^{q}mS$$

Однако часто в подобных уравнениях опускают молекулы растворителя $(n+m)S$, записывая их в таком виде:

$$A^{p+}B^{q} \rightarrow A^{p+} + B^{q}$$

Примерами растворов электролитов могут служить растворы щелочей, солей и неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке и некоторых органических растворителях, например ацетонитриле.

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводниками второго рода). В них наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа. Например, согласно теории при введении 0,1 моль вещества на 1000 г воды температура замерзания должна снижаться на 0,186 К, а фактически снижается на 0,318 К у NaCl и на 0,52 К у $MgCl_2$. Вант-Гофф ввел в уравнение (VI.6) поправочный коэффициент i, называемый изотоническим коэффициентом и позволяющий использовать это уравнение для любых растворов:

$$p_{осм} = iCRT. \qquad (VI.9)$$

Подстановка изотонического коэффициента в уравнения (VI.1) — (VI.3) позволяет применять их и для растворов электролитов. Изотонический коэффициент характеризует отклонение от законов идеальных растворов вследствие электролитической диссоциации электролитов.

Степень диссоциации электролитов. В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации. Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется степенью диссоциации α. По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют сильными электролитами. К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты.

Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и падает с ростом концентрации, называют слабыми электролитами. К ним относят воду, ряд кислот, основания *p*-, *d*- и *f*-элементов. Между этими двумя группами нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом — слабого электролита. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты, при растворении же в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворах меньше единицы.

Более подробно слабые и сильные электролиты будут рассмотрены в § VI.4.

Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса: 1) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет*: $\Delta H_1 > 0$; 2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов) — и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается: $\Delta H_2 < 0$; 3) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет: $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1, затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, дробление требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и является эндотермическим процессом.

Теплота растворения, отнесенная к одному молю растворенного вещества, зависит от количества растворителя. Так, например, теплота растворения нитрата аммония NH_4NO_3 в воде может меняться так:

n, г H_2O на 1 моль соли	100	1000	10 000	∞
ΔH^0_{298}, кДж/моль	18,16	24,31	25,75	25,77

Аналогичные данные для серной кислоты H_2SO_4:

* Здесь и далее предполагается, что растворение протекает в изобарно-изотермических условиях.

n, г H_2O на 1 моль кислоты	100	1000	10 000	∞
ΔH^0_{298}, кДж/моль	−53,39	−73,41	−76,96	−96,19

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G<0$) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения (ΔH) и изменение энтропии при растворении (ΔS) могут быть и положительными, и отрицательными (процесс не может протекать самопроизвольно только тогда, когда $\Delta H>0$, а $\Delta S<0$; см. гл. IV).

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H<0$) и с убылью энтропии ($\Delta S<0$). Согласно уравнению (IV.16), самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина $T\Delta S$ достигнет значения ΔH, а равенство $\Delta H=T\Delta S$ отвечает равновесию процесса растворения ($\Delta G=0$), т. е. насыщению раствора.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ($\Delta H<0$) и обычно сопровождается ростом энтропии ($\Delta S>0$). Согласно уравнению (IV.16), самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. При низких температурах возможно, что величина $T\Delta S$ не достигнет значения ΔH и энергия Гиббса процесса будет положительна ($\Delta G>0$).

Теория кислот и оснований. Кислотно-основные взаимодействия широко распространены в природе и технике, поэтому давно привлекали внимание ученых, предложивших несколько теорий этих процессов. В последние годы было показано, что большинство теорий не противоречат друг другу, но имеют различные области применения. Наиболее известны теория, основанная на механизме электролитической диссоциации, протонная и электронная теории кислот и оснований.

Согласно *теории электролитической диссоциации*, применимой к водным растворам, *кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием ионов* H^+. Сильные кислоты (HCl, HNO_3, H_2SO_4 и др.) диссоциируют практически полностью, у слабых кислот диссоциирована лишь часть молекул. О силе кислот можно судить по константе диссоциации. Чем больше константа диссоциации, тем более диссоциирована кислота.

Электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^-, *называют основанием*. Сильные основания (LiOH, NaOH, KOH и др.) диссоциируют полностью, у слабых оснований диссоциирована лишь часть молекул.

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислоты и как основания:

$$H^+ + RO^- \rightleftarrows ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-$$

Такие электролиты называют амфотерными электролитами. Амфотерность электролитов объясняется малым различием проч-

ности связей R — H и O — H. Примером амфотерного электролита может быть гидроксид цинка:

$$2H^+ + [Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_2]^{2+} + 2OH$$

При взаимодействии гидроксида цинка, например, с азотной кислотой образуется нитрат цинка:

$$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

при взаимодействии же с гидроксидом калия — цинкат калия:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

К амфотерным электролитам также относятся гидроксиды алюминия $Al(OH)_3$, свинца $Pb(OH)_2$, олова $Sn(OH)_2$ и др.

Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы. Например, аммиак, реагируя с безводным фторидом водорода, образует соль фторид аммония $NH_3 + HF = NH_4F$. Аммиак, не имея в своем составе гидроксидной группы, ведет себя как основание.

В 1923 г. Д. Брендстедом была предложена *протонная теория кислот и оснований*, применяемая как к водным, так и неводным средам. Согласно протонной теории, кислоту считают донором протонов, а основание — акцептором протонов. При взаимодействии кислота отдает, а основание принимает протон. Соотношение между основанием и кислотой можно представить схемой

$$\text{основание} + \text{протон} \rightleftarrows \text{кислота}$$

Основание и кислоту, связанные данным соотношением, называют сопряженными. Взаимодействие между кислотой и основанием согласно протонной теории обозначается схемой

$$\text{кислота}_1 + \text{основание}_2 \rightleftarrows \text{кислота}_2 + \text{основание}_1$$

Например, реакцию аммиака и фторида водорода можно записать уравнением

$$\underset{\text{кислота}_1}{HF} + \underset{\text{основание}_2}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}_1}{F^-}$$

В этом уравнении кислоте HF соответствует сопряженное основание F^-, а основанию NH_3 — сопряженная кислота NH_4^+. В зависимости от партнера то или иное вещество может быть или кислотой, или основанием. Например, вода по отношению к аммиаку является кислотой, а по отношению к фториду водорода — основанием:

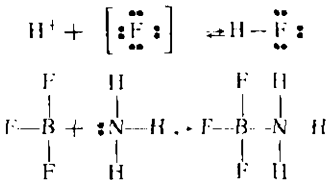
$$\underset{\text{кислота}}{H_2O} + \underset{\text{основание}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{основание}}{OH^-} + \underset{\text{кислота}}{NH_4^+}$$

$$\underset{\text{кислота}}{HF} + \underset{\text{основание}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{основание}}{F^-} + \underset{\text{кислота}}{OH_3^+}$$

Кислотно-основные свойства, согласно протонной теории, количественно характеризуются протонным сродством, или энергией, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону. Роль основания играет тот партнер, у которого протонное

сродство выше. В рассмотренных примерах вода имеет более высокое значение протонного сродства, чем фторид водорода, но меньшее значение этого сродства, чем аммиак.

В 1924 г. Дж. Льюис выдвинул и обосновал *электронную теорию кислот и оснований,* согласно которой кислота является акцептором, а основание — донором электронов. Если в состав кислоты входит водород, то она называется водородной. Однако кислота может и не содержать атома водорода, такая кислота называется апротонной. Взаимодействие кислоты и основания, по Льюису, приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



кислота основание продукт нейтрализации

Электронная теория охватывает более широкий круг соединений, чем протонная теория, однако с помощью ее невозможно установить силу кислот и оснований. Поэтому эти теории дополняют друг друга.

В соответствии с современной теорией равновесия в растворах взаимодействие кислоты HA и основания B можно представить как совокупность нескольких последовательных стадий:

$$HA + B \overset{s}{\rightleftarrows} HAB \overset{s}{\rightleftarrows} HB^+A^- \overset{s}{\rightleftarrows} HB^+ + A^-$$

где s — растворитель.

Процесс кислотно-основного взаимодействия может остановиться на любой стадии приведенной схемы. В результате взаимодействия могут образоваться как молекулы HAB или ионизированный комплекс HB^+A^- и раствор неэлектролита, так и ионы HB^+ и A^- и раствор электролита.

§ VI.4. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода является растворителем для многих веществ. Это обусловлено полярным характером молекул воды и способностью ее молекул образовывать химические связи с другими молекулами. Учитывая широкое распространение водных растворов электролитов и их большую важность для науки и техники, рассмотрим эти растворы более подробно.

Слабые электролиты. Константа диссоциации. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс. Так, для процесса диссоциации уксусной кислоты

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

константа равновесия K_C будет равна

$$K_C = K_д = \frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}. \qquad (VI.10)$$

Константу равновесия для процесса диссоциации называют константой диссоциации $K_д$. Как и любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации раствора. С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается. Например, константа диссоциации уксусной кислоты при 293, 298 и 373 К соответственно равна $1{,}85 \cdot 10^{-5}$, $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}35 \cdot 10^{-5}$.

В соответствии с принципом Ле Шателье подобная температурная зависимость константы диссоциации указывает на то, что процесс диссоциации является экзотермическим, т. е. суммарная теплота гидратации ионов выше энергии внутримолекулярных связей.

Константа диссоциации представляет собой важную характеристику слабых электролитов, так как указывает на прочность их молекул в данном растворе. Чем меньше константа диссоциации в данном растворителе, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы. Учитывая, что степень диссоциации в отличие от константы диссоциации изменяется с концентрацией раствора, необходимо выяснить связь между степенью диссоциации электролита и концентрацией его в растворе. Для этого рассмотрим реакцию диссоциации уксусной кислоты. Если исходную концентрацию раствора принять равной C, а степень диссоциации, соответствующую этой концентрации, α, то число продиссоциированных молекул уксусной кислоты будет равно αC. Так как при диссоциации каждая молекула распадается на один анион CH_3COO^- и один катион H^+, то равновесная концентрация ионов CH_3COO^- будет совпадать с равновесной концентрацией ионов H^+ и составлять αC. Равновесная концентрация нераспавшихся молекул уксусной кислоты будет равна $(C - \alpha C)$ или $(1 - \alpha)C$. При этом в соответствии с уравнением (VI.10) константа диссоциации будет

$$K_д = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \qquad (VI.11)$$

где $V = 1/C$.

Уравнение (VI.11) известно в теории растворов как закон Оствальда.

Для растворов слабых электролитов, у которых степень диссоциации меньше единицы, уравнение (VI.11) можно упростить, считая, что разность $(1 - \alpha)$ примерно равна единице. Тогда

$$\alpha \approx \sqrt{K_д / C} \approx \sqrt{K_д V}. \qquad (VI.12)$$

Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последую-

щей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем по предыдущей (табл. VI.1).

Сильные электролиты. Многие свойства растворов, такие, как электрическая проводимость, температура кипения и замерзания, давление насыщенного пара, зависят как от концентрации раствора, т. е. от числа растворенных в нем частиц, так и от взаимного влияния этих частиц друг на друга. Степень взаимодействия частиц в растворе тем выше, чем больше плотность их зарядов или полярность и чем меньше среднее расстояние между ними.

В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико вследствие их незначительной концентрации. Поэтому главным фактором, влияющим на перечисленные выше свойства таких растворов, является суммарная концентрация растворенных в них частиц (как ионов, так и молекул), определенная с учетом степени или константы диссоциации.

В растворах сильных электролитов вследствие полной их диссоциации концентрация ионов велика. Поэтому свойства таких растворов будут существенно зависеть от степени взаимодействия входящих в их состав ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов в растворах сильных электролитов будет приводить к тому, что катионы и анионы будут испытывать взаимное притяжение, а ионы одного знака заряда будут отталкиваться друг от друга. Поэтому в растворе каждый произвольно выбранный ион будет окружен в среднем во времени преимущественно противоположно заряженными ионами, как, например, в ионных кристаллах.

Однако энергия теплового движения ионов в жидких растворах значительно выше, чем в кристаллах. Поэтому ионы, взаимодействующие с выбранным центральным ионом, располагаются вокруг него не в виде кристаллической решетки, а в виде сферы, которая называется ионной атмосферой (рис. VI.3). Ионные атмосферы обладают следующими характерными особенностями: в их состав входят катионы и анионы. Однако преобладают

Таблица VI.1. **Константы диссоциации некоторых электролитов при 298 К**

Электролит	Ступень диссоциации	K	Электролит	Ступень диссоциации	K
H_2SO_3	I	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	AgOH	I	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
	II	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	NH_4OH	I	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	I	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$Zn(OH)_2$	I	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	I	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$		II	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
	II	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	$Al(OH)_3$	III	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
H_3PO_4	I	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$Ni(OH)_2$	II	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
	II	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	$Fe(OH)_3$	II	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$
	III	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$		III	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$

ионы, противоположные по знаку заряда центральному иону. Суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине заряду центрального иона и противоположен ему по знаку; все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона; за счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера носит статистический характер.

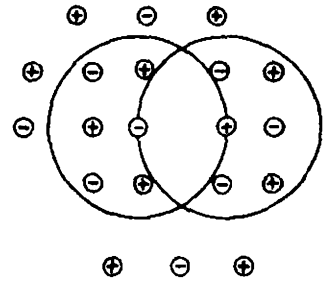


Рис. VI.3. Модель ионной атмосферы

Введение понятия «ионная атмосфера», предложенного впервые Дебаем и Хюккелем, позволило значительно упростить все расчеты, связанные с процессами, протекающими в растворах сильных электролитов. Вместо практически недоступного расчета энергии взаимодействия отдельных ионов все основные параметры раствора выражают как функцию суммарного взаимодействия входящих в его состав ионов с их ионными атмосферами. Энергия этого взаимодействия зависит от плотности заряда ионной атмосферы и ее среднего радиуса. С ростом концентрации раствора электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается, что увеличивает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

С ростом концентрации более сильное влияние на свойства раствора начинает оказывать процесс образования сольватов. В результате процесса сольватации изменяются размеры растворенных частиц, плотность их заряда, а также вязкость всего раствора в целом. С увеличением концентрации раствора электролита уменьшается среднее расстояние между противоположно заряженными ионами. При этом растет вероятность образования длительно существующих ионных пар, так называемых ионных двойников и тройников, основное отличие которых от молекул заключается в большей длине связи и наличии взаимодействующих с ионной парой молекул растворителя.

Итак, увеличение концентрации раствора электролита приводит к тому, что во взаимодействии между растворенными частицами более важную роль начинают играть близкодействующие силы химической связи. Природа и энергия этих сил зависит от специфических свойств взаимодействующих частиц. Поэтому с ростом концентрации увеличивается различие в свойствах растворов электролитов одинаковой концентрации, но разного химического состава.

Активность электролитов в водных растворах. Как указывалось в § VI.2, для применения законов идеальных растворов к реальным системам была введена активность a.

Метод вычисления коэффициента активности γ по экспериментальным данным [см. уравнение (VI.8)] позволяет определить лишь значения средних коэффициентов активности электролита. В настоящее время не существует методов экспериментального определения коэффициентов активности отдельных ионов. При необходимости расчета этих величин обычно принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{n+}}^{n} \cdot \gamma_{B^{m-}}^{m}} \qquad \text{(VI.13)}$$

Например, для раствора KCl

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}$$

для раствора $Al_2(SO_4)_3$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{Al^{3+}}^{2} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^{3}}$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора, а также от температуры (табл. VI.2).

Таблица VI.2. **Коэффициенты активности некоторых электролитов в растворах при 298 К**

Концентрация, моль/1000 г H_2O	$\gamma_{\pm}$ для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H_2SO_4	$CaCl_2$
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,863	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	—	1,060	1,670	2,380	0,208	5,890
10,0	—	—	3,180	6,050	—	0,559	43,000

Как видно из табл. VI.2, коэффициенты активности меняются в очень широких пределах: в области разбавленных растворов они стремятся к единице, в то время как в области высококонцентрированных растворов они могут достигать единиц, десятков и даже сотен. В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием «правила ионной силы». Согласно этому правилу, ионы одинаковой зарядности независимо от их природы в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. Ионной силой раствора называется полусумма произведений концент-

раций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} \Sigma C_i z_i^2. \qquad \text{(VI.14)}$$

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов (табл. IV.3).

Таблица VI.3. **Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 298 К**

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства растворов. Исходя из этого, в дальнейшем для расчета константы равновесия любого обратимого процесса, протекающего в растворе, вместо концентраций будут использоваться соответствующие активности. Так, для обратимого процесса

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{m+} + mB^{n-}$$

отражающего, например, диссоциацию слабого электролита в растворе, константа равновесия будет равна

$$K_д = \frac{a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m}{a_{A_nB_m}}. \qquad \text{(VI.15)}$$

§ VI.5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Ионное произведение воды. Изучение тщательно очищенной от посторонних примесей воды показало, что она обладает определенной, хотя и незначительной электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, при 289 К — $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды, хотя и в незначительной степени, распадаются на ионы, т. е. H_2O является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды может быть записан $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$.

Константа диссоциации этого процесса может быть вычислена по уравнению

$$K_д = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}. \qquad (VI.16)$$

Учитывая, что при комнатной температуре на ионы распадается лишь одна из примерно 10^8 молекул воды, активности ионов в уравнении могут быть заменены их концентрациями. Кроме того, ввиду *незначительности взаимодействий активность* нераспавшихся молекул воды можно считать равной общей концентрации молекул воды. Концентрацию молекул H_2O можно рассчитать, разделив массу 1 л воды на массу ее моля:

$$1000/18 = 55{,}5 \text{ моль/л}.$$

Считая эту величину постоянной, можно записать

$$C_{H^+} C_{OH^-} = K_д 55{,}5 = K_w, \qquad (VI.17)$$

где K_w — *ионное произведение воды*. Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды. Так, при 295 К ионное произведение воды равно 10^{-14}. Отсюда

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия K_w сильно зависит от температуры. Зависимость ионного произведения воды и концентраций ионов H^+ и OH^- от температуры приведена ниже:

T, К	273	293	298	323	353	373
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$(C_{H^+} = C_{OH^-}) \cdot 10^{7}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

Как всякая константа равновесия, константа K_w не зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, концентрация ионов H^+ резко возрастет. Тогда за счет подавления диссоциации воды равновесие этого процесса сместится влево и концентрация ионов OH^- в растворе уменьшится, но ионное произведение воды останется неизменным.

Таким образом, в водных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- при постоянной температуре связаны между собой. Достаточно указать содержание любого из них, чтобы определить концентрацию другого, пользуясь выражением (VI.17). При расчетах, связанных с водными растворами электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_w. \qquad (VI.17а)$$

Водородный показатель pH. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет нейтральным, когда $a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_w}$; кислым, когда $a_{H^+} > a_{OH^-}$, и щелочным, когда $a_{H^+} < a_{OH^-}$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр — водородный показатель, или pH. *Водородным показателем, или* pH, *называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности водородных ионов в растворе:*

$$pH = -\lg a_{H^+}. \qquad (VI.18)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Например, при 295 К она нейтральная при pH 7 ($a_{H^+} = 10^{-7}$ моль/л). При pH$<$7 ($a_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при pH$>$7 ($a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л) — щелочная. Значение pH 7 соответствует нейтральному раствору только при 295 К (22 °С). С изменением температуры меняются K_w (см. с. 164) и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Так, при 353 К $K_w = 25{,}1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе активность ионов водорода будет $a_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л и pH 6,3. В дальнейшем процессы будут рассматриваться в основном при температуре 295—298 К. При этих условиях pH нейтрального раствора равен или близок к 7,0.

По уравнению (VI.17а) можно по известным значениям активности ионов H^+ рассчитать активность ионов OH^-:

$$a_{OH^-} = K_w / a_{H^+}. \qquad (VI.19)$$

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (pH ниже). Так, pH 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут 2,87 и 1,088 соответственно. Для оснований подобная зависимость носит обратный характер.

Кислотно-основные индикаторы. Кислотно-основными индикаторами, или просто индикаторами, называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты HInd и основания IndOH, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^- \qquad (а)$$

$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^- \qquad (б)$$

Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в системах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье находятся преимущественно в виде молекул и

окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Ind^+, которая обусловливает окраску раствора.

В процессе титрования к исследуемому, например кислому, раствору, содержащему индикатор, приливают определенные порции щелочи. При этом концентрация ионов H^+ в растворе будет уменьшаться, что, согласно принципу Ле Шателье, приведет к изменению в нем концентрации ионов и молекул индикатора. В определенной области значений pH, называемой областью перехода индикатора, концентрация одной из этих форм, ионной или молекулярной, станет преобладающей и раствор приобретет ее окраску. К числу индикаторов, представляющих собой слабые органические кислоты, принадлежат лакмус, фенолфталеин, феноловый красный, ализариновый желтый. К индикаторам, представляющим слабые основания, относятся, например, метиловый оранжевый, метиловый красный, кристаллвиолет. Выбор того или иного индикатора определяется интервалом pH, в котором необходимо поддерживать кислотность исследуемого раствора (табл. VI.4).

Таблица VI.4. **Характерная окраска и области перехода ряда индикаторов**

Индикатор	Область перехода, pH	Окраска	
		в более кислом растворе	в более щелочном растворе
Пикриновая кислота	0,0—2,0	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	»
Метиловый красный	4,2—6,3	»	»
Лакмус	6,0—8,0	»	Синяя
Феноловый красный	6,8—8,4	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная	Малиновая
Ализариновый желтый	10,1—12,1	Желтая	Оранжевая

§ VI.6. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Произведение растворимости. Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита. Вследствие динамического характера равновесия скорость процесса растворения осадка будет совпадать со скоростью обратного процесса кристаллизации. Так, для насыщенного раствора электролита A_nB_m, находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:

$$A_nB_m(т) \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} nA^{m+} + mB^{n-}$$

Этот процесс является гетерогенным, т. е. протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия этого процесса будет определяться только произведением активностей ионов в растворе и не зависеть от активности твердого компонента:

$$K_p = ПР_{A_nB_m} = a^n_{A^{m+}} a^m_{B^{n-}} . \qquad (VI.20)$$

Таким образом, произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная. Эту величину называют произведением растворимости электролита и обозначают ПР. Как константа равновесия произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от активностей ионов в растворе.

В настоящее время экспериментальное определение активностей отдельных ионов представляет неразрешимую задачу. Поэтому произведение растворимости применяется для малорастворимых электролитов, т. е. таких электролитов, концентрация насыщенных растворов которых назначительна. Для расчета коэффициентов активности отдельных ионов применяют правило ионной силы или с достаточной степенью точности заменяют активности ионов их концентрациями. В табл. VI.5 приведены произведения растворимости некоторых электролитов.

Таблица VI.5. **Произведения растворимости некоторых электролитов при 298 К**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	AgBr	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$
$PbSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	AgI	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$
$CaCO_3$	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	Hg_2Cl_2	$3{,}5 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	CdS	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$
$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$	Bi_2S_3	$7{,}1 \cdot 10^{-61}$

Обычно при характеристике малорастворимого электролита указывают или его растворимость, или произведение растворимости при данной температуре, так как между этими величинами существует тесная связь.

Пример. Определите произведение растворимости хлорида свинца при 298 К, если его растворимость при этой температуре составляет $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Процесс растворения $PbCl_2$ протекает следующим образом:

$$PbCl_2\ (т) \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} Pb^{2+} + 2Cl^-$$

Решение. Ионная сила раствора равна

$$I = {}^1/_2(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2) = {}^1/_2(0{,}016 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}016 \cdot 1^2) = 0{,}048.$$

Зная коэффициенты активности ионов ($f_{Pb^{2+}} = 0{,}407$ и $f_{Cl^-} = 0{,}853$, см. табл. VI.3), найдем активности этих ионов в растворе:

$$a_{Pb^{2+}} = C_{Pb^{2+}} f_{Pb^{2+}} = 0{,}016 \cdot 0{,}407 = 0{,}0065 \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = C_{Cl^-} f_{Cl^-} = 0{,}016 \cdot 2 \cdot 0{,}853 = 0{,}0273 \text{ моль/л}.$$

Учитывая это, произведение растворимости хлорида свинца при 298 К равно

$$ПР_{PbCl_2} = a_{Pb^{2+}} a^2_{Cl^-} = 0{,}0065 \cdot 0{,}0273^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

Зная активности ионов малорастворимого электролита в растворе, можно ориентировочно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок. Для этого активность ионов необходимо подставить в выражение (VI.20) и полученное значение сравнить со справочным (табличным). Осадок выпадет, если полученное значение произведения активностей ионов превышает табличное.

В соответствии с уравнением (VI.20) при увеличении активности одного из ионов малорастворимого электролита активность второго иона уменьшается. Поэтому, если в раствор малорастворимого электролита внести какой-нибудь хорошо растворимый сильный электролит, содержащий одноименный ион, то растворимость малорастворимого электролита уменьшится. Например, при добавлении Na_2CO_3 в раствор $CaCO_3$ повысится концентрация иона CO_3^{2-} и поэтому уменьшится концентрация иона Ca^{2+} и соответственно снизится растворимость $CaCO_3$. Таким методом можно осаждать из раствора малорастворимые электролиты.

Реакции в растворах электролитов. В растворах электролитов в отличие от неэлектролитов имеются положительно и отрицательно заряженные ионы. Подавляющее большинство химических реакций в растворах принадлежит к быстрым реакциям. В то же время для протекания любой химической реакции необходимо столкновение реагирующих частиц, т. е. сближение их до расстояния, на котором возможны электронные переходы. А так как скорость движения ионов в растворе значительно превышает скорость движения молекул, то именно ионы определяют реакционную способность растворов не только сильных, но и слабых электролитов.

Таким образом, химические свойства раствора электролита складываются из свойств образующих его ионов. Группа электролитов, содержащая один и тот же вид ионов, обладает сходными химическими свойствами. Так, все растворы, содержащие ионы Cl^-, при добавлении к ним раствора нитрата серебра $AgNO_3$ дают белый осадок хлорида серебра AgCl. Подобные качественные реакции на данный вид ионов широко используются в аналитической химии при определении состава растворов.

Смещение равновесия в растворах электролитов. Многие факторы могут приводить к смещению равновесия в растворах электролитов. При этом в приложении к обратимым процессам в растворах изменение давления дает незначительный эффект из-за малой сжимаемости жидкостей. Изменение температуры раствора позволяет повышать или понижать растворимость вещества, а также вызывает некоторое изменение степени диссоциации слабого электролита. Однако основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах электролитов, служит изменение концентрации ионов в растворе.

Реакции, протекающие в растворе без изменения степени

окисления элементов, идут в сторону образования малорастворимых веществ или слабых электролитов. Это правило легко объяснимо, так как в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводятся из сферы реакции, что в соответствии с принципом Ле Шателье должно привести к ее более полному протеканию. Малорастворимые вещества могут выводится из раствора или в виде осадка, или в виде газа. Например, при добавлении щелочи в раствор хлорида магния образуется осадок $Mg(OH)_2$ ($ПР_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$):

$$Mg^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + 2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$$

Равновесие сдвигается вправо из-за образования осадка $Mg(OH)_2$. Сократив одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения реакции, получим

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

Примером реакции, протекающей в сторону образования газа, может быть

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^- + H_2CO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^- + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2\uparrow + H_2O$$

Пример ионной реакции, протекающей в сторону образования малодиссоциированного электролита:

$$2Na^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Гидролиз солей. Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^-, сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т. е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Например, рассмотрим процесс нейтрализации между соляной кислотой и гидроксидом натрия:

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

Равновесие процесса нейтрализации будет смещено в сторону образования наиболее слабого электролита. В приведенной системе единственным слабым электролитом является вода ($K_д^{298} = 2{,}0 \cdot 10^{-16}$). Поэтому положение равновесия системы практически полностью смещено вправо, и при смешении одного моля щелочи с одним молем соляной кислоты количество воды, образующейся в результате реакции, также составит один моль.

Иная картина наблюдается, если в процессе нейтрализации участвует слабое основание или слабая кислота, например:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + CH_3COO^- + Na^+$$
$$H^+ + Cl^- + NH_4OH \rightleftarrows H_2O + NH_4^+ + Cl^-$$
$$CH_3COOH + NH_4OH \rightleftarrows H_2O + CH_3COO^- + NH_4^+$$

В рассмотренных примерах слабые электролиты содержатся как в правой, так и в левой частях уравнений реакций ($K^{298}_{д\,CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$; $K^{298}_{д\,NH_4OH} = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$). Поэтому, хотя равновесие приведенных процессов будет по-прежнему смещено в сторону образования наиболее слабого электролита — воды, процессы не пойдут до конца и количество воды, образовавшееся при смешении эквивалентных количеств исходных веществ, будет меньше величины, ожидаемой согласно закону эквивалентов. Но химическое равновесие носит динамический характер, т. е. достигается при одном и том же соотношении концентраций компонентов, с какой бы стороны к нему ни подходили — со стороны прямой или со стороны обратной реакции.

Поэтому при растворении в воде солей сильного основания и слабой кислоты (например, CH_3COONa), слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl), а также слабого основания и слабой кислоты (например, CH_3COONH_4) в системе будут образовываться некоторые количества или слабых кислот, или слабых оснований. В таких системах будут протекать реакции гидролиза. Рассмотрим процесс гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты, например нитрата аммония:

$$NH_4^+ + NO_3^- + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + NO_3$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В чистой воде концентрации H^+ и OH^- одинаковы. При растворении же в ней соли NH_4NO_3, как видно из уравнения реакции, часть ионов OH^- связывается с ионами NH_4^+ в слабо диссоциируемое соединение NH_4OH. Поэтому концентрация несвязанных ионов водорода в растворе нитрата аммония выше, чем ионов гидроксида, в результате чего раствор становится кислым ($pH < 7$). Итак, водные растворы солей слабого основания и сильной кислоты имеют кислую реакцию.

Процесс гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты, например ацетата калия, протекает по следующему уравнению:

$$CH_3COO^- + K^+ + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + K^+ + OH^-$$

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Как видно из уравнения реакции, при растворении такой соли в воде анионы слабой кислоты связывают часть ионов H^+, образовавшихся при диссоциации воды, в слабо диссоциируемое соединение. При этом концентрация несвязанных ионов OH^- в растворе будет превышать концентрацию ионов H^+ и раствор станет щелочным ($pH > 7$). Таким образом, водные растворы солей сильного основания и слабой кислоты имеют щелочную реакцию. Растворы солей слабых кислот и слабых оснований могут быть нейтральными, кислыми или щелочными в зависимости от соотношения констант диссоциации слабых электролитов, образующихся в процессе гидролиза.

Показателем глубины протекания процесса гидролиза служит

степень гидролиза β, представляющая собой отношение концентрации гидролизованных молекул $C_{гидр}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$\beta = C_{гидр}/C. \qquad (VI.21)$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 н. CH_3COONa и 0,1 н. NH_4Cl при 298 К она составляет примерно 10^{-4}, т. е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции — вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Незначительная степень гидролиза влияет и на характер протекания процесса в растворах солей, образованных многозарядными ионами слабых кислот или оснований, таких, например, как $CrCl_3$ (соль слабого основания $Cr(OH)_3$) или Na_2CO_3 (соль слабой кислоты H_2CO_3). Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда ниже предыдущей (см. табл. VI.1). Так, процесс диссоциации угольной кислоты протекает следующим образом:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Константа первой ступени диссоциации H_2CO_3 при 298 К составляет $4{,}4 \cdot 10^{-7}$, а константа диссоциации иона HCO_3^- — $4{,}8 \times \times 10^{-11}$. Процесс образования угольной кислоты из ионов будет также многоступенчатым и обратным процессу диссоциации: сначала будет образовываться ион HCO_3^- и лишь затем молекулы H_2CO_3.

Так как степень гидролиза невелика, процесс образования многоосновных слабых кислот и оснований, как правило, заканчивается на первой ступени моляризации (первой ступени гидролиза). Например, гидролиз раствора карбоната натрия протекает по уравнению

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^- + Na^+ + OH^-$$
$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

В процессе гидролиза образуется кислая соль, анион которой связывает часть ионов H^+ в растворе, и последний становится щелочным (pH>7). Гидролиз раствора хлорида хрома по первой ступени протекает по уравнению

$$Cr^{3+} + 3Cl^- + HOH \rightleftarrows CrOH^{2+} + 2Cl^- + H^+ + Cl^-$$
$$Cr^{3+} + HOH \rightleftarrows CrOH^{2+} + H^+$$

В процессе гидролиза образуется основная соль, концентрация ионов OH^- в растворе уменьшается и он приобретает кислую реакцию (pH<7). Приведенные простые уравнения гидролиза

далеко не всегда отражают истинный состав всех получающихся продуктов. Так, при гидролизе солей многозарядных ионов металлов наряду с простыми основными ионами типа $[CrOH]^{2+}$ и $[Cr(OH)_2]^{+}$ могут образовываться и более сложные комплексные ионы типа $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$. Аналогичные продукты гидролиза типа $[Me_2(OH)_2]^{4+}$ могут образовываться и в водных растворах других трехзарядных катионов. В водных растворах двухзарядных катионов наряду с однозарядными комплексными ионами типа $[MeOH]^{+}$ могут существовать и сложные комплексные ионы типа $[Me_2OH]^{3+}$. В зависимости от природы гидролизующихся ионов и условий процесса число ионов металла, входящих в состав полиядерного комплексного иона, может колебаться от 1 до 9, а число гидроксидных групп — от 1 до 15.

Гидролиз принадлежит к числу обратимых процессов, поэтому положение его равновесия может быть смещено в ту или иную сторону изменением концентрации веществ — участников реакции, *а также температуры раствора. Так, разбавляя раствор*, т. е. увеличивая в нем относительную концентрацию воды (количество молекул воды, приходящихся на один гидролизующийся ион), на основании принципа Ле Шателье можно увеличить и степень гидролиза. Например, уменьшение концентрации раствора Na_2CO_3 от 0,1 до 0,001 моль/л при 298 К приводит к увеличению степени гидролиза от 0,029 до 0,34. Наоборот, приливая кислоту в растворы, имеющие кислую реакцию, или щелочь в растворы со щелочной реакцией среды, можно понизить степень гидролиза.

В отличие от большинства других электролитов степень диссоциации воды заметно увеличивается с повышением температуры. Поэтому при нагревании раствора концентрация в нем ионов H^+ и OH^- будет возрастать, что, в свою очередь, увеличит вероятность образования молекул слабых кислот и оснований. Таким образом, с повышением температуры раствора степень гидролиза соли увеличивается. Например, степень гидролиза 0,01 М раствора $CrCl_3$ при 298, 323 и 373 К составляет 0,094; 0,17 и 0,4.

Итак, максимальная степень гидролиза достигается при высоких температурах и в разбавленных растворах. Напротив, для уменьшения степени гидролиза необходимо использовать возможно более концентрированные растворы солей при низких *температурах, а также добавлять к раствору один из продуктов* гидролиза: кислоту или щелочь.

§ VI.7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Общие представления о дисперсных системах. Гетерогенные системы из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними получили название дисперсных систем. Вещество, которое в дисперсной системе образует сплошную фазу, называется дисперсионной средой, а то (или те), что рассеяно в

среде в виде частиц, капель или пузырьков, — дисперсной фазой. Дисперсные системы с частицами размером более 100 нм называют грубодисперсными или взвесями. Системы с частицами меньших размеров (от 1 до 100 нм) называют коллоидными*. Если дисперсионная среда газообразна, то дисперсная система является аэрозолем или аэрогелем (туманы, дымы). К системам с жидкой дисперсионной средой относят суспензии, эмульсии, пены и др. Существуют также дисперсные системы с твердой дисперсионной средой: гетерогенные сплавы, стекла, пеноматериалы.

Коллоидные растворы. Коллоидное состояние характерно для многих веществ в природе. Широко распространены коллоидные системы, в которых дисперсионная среда — жидкость; их называют золями или коллоидными растворами. Водные коллоидные растворы играют важную роль в теплоэнергетике: водоподготовка, очистка сточных вод и т. п.

Частицы дисперсной фазы коллоидных растворов называют коллоидными частицами, их размер соответствует размерам нескольких десятков, сотен, а иногда и тысяч атомов. Эти частицы несут на себе заряд, что обусловливает притяжение к ним диполей воды. Вследствие взаимодействия с водой на поверхности частиц создается гидратная «оболочка». Заряд частиц дисперсной фазы обязан своим происхождением адсорбционным процессам, имеющим избирательный характер.

Коллоидные частицы и мицеллы. Коллоидная частица состоит из ядра, адсорбирующего из окружающей среды ионы одного вида. Эти ионы называют зарядообразующими, их химическая природа близка химической природе ядра коллоидной частицы. Например:

Золь	Ядро коллоидной частицы	Зарядообразующие ионы
AgI	mAgI	Ag^+ или I^-
Sb_2S_3	$m Sb_2S_3$	S^{-2} или HS^-
$Fe(OH)_3$	$m Fe(OH)_3$	Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$ или FeO^+

Ядро коллоидной частицы с адсорбированными зарядообразующими ионами притягивает к себе из среды ионы противоположного знака заряда. Зарядообразующие ионы и противоионы гидратированы и поэтому вместе с ними в коллоидную частицу приходит вода, молекулы которой создают гидратную оболочку. Весь этот комплекс перемещается в растворе как единое целое, его и называют коллоидной частицей. В состав коллоидной частицы входит только часть имеющихся в системе противоионов, их называют связанными. Другая часть противоионов остается в дисперсионной среде (в жидкой фазе). Эти противоионы называют свободными. Они дают заряд дисперсионной среде. Все

* Коллоидное состояние вещества получило свое название от греч. «колла» — клей.

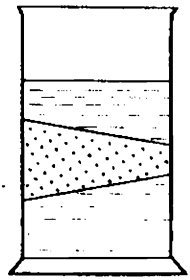


Рис. VI.4. Эффект Тиндаля

сочетание, состоящее из коллоидной частицы и эквивалентной ей части дисперсионной среды (гидратированных свободных противоионов), называют *мицеллой*. Мицеллу считают структурной единицей коллоидного раствора.

Примерный состав коллоидных частиц и мицелл золей AgI, Sb_2S_3 и $Fe(OH)_3$ при адсорбции ионов Ag^+ из раствора $AgNO_3$, HS^- из раствора H_2S и Fe^{3+} из раствора $FeCl_3$:

AgI (золь): $\{\underbrace{[m(AgI)nAg^+(n-x)NO_3^- \cdot yH_2O]^{x+}}_{\text{коллоидная частица}} + xNO_3^- \cdot zH_2O\}^0$ (мицелла)

Sb_2S_3 (золь): $\{\underbrace{[(mSb_2S_3)nHS^-(n-x)H^+ \cdot yH_2O]^{x-}}_{\text{коллоидная частица}} + xH^+ \cdot zH_2O\}^0$ (мицелла)

$Fe(OH)_3$ (золь): $\{\underbrace{[mFe(OH)_3nFe^{3+}3(n-x)Cl^- \cdot yH_2O]^{3x+}}_{\text{коллоидная частица}} + 3xCl^- \cdot zH_2O\}^0$ (мицелла)

Оптические свойства коллоидных растворов. Если рассматривать путь светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, то он становится видимым. Этот оптический эффект называется *конусом Тиндаля* (рис. VI.4). Он вызывается рассеянием света частицами дисперсной фазы коллоидного раствора и является следствием коллоидной степени дисперсности этих частиц. При сильном увеличении каждая частица в конусе Тиндаля кажется светящейся точкой. Размеры и форму частиц нельзя установить, можно лишь подсчитать их число.

Частицы дисперсной фазы золей по своим размерам меньше длин волн лучей видимого света*. Поэтому они рассеивают свет, причем довольно интенсивно, но не отражают его. Частицы в грубодисперсных системах отражают свет, их величину и форму часто можно установить без оптического увеличения.

Кинетические свойства коллоидных растворов. Для коллоидных растворов характерно движение частиц дисперсной фазы, вызываемое беспорядочными ударами со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Его впервые наблюдал шот-

* Длина волны наиболее коротковолновых фиолетовых лучей составляет приблизительно 400 нм.

ландский ботаник Броун. Именно поэтому движение частиц дисперсной фазы в дисперсной среде золя называется *броуновским*. Если частица велика, то она испытывает одновременно множество ударов со всех сторон, в результате чего эти удары взаимно уравновешиваются. Если же частица мала, то число ударов, наносимых ей, *гораздо меньше и полное* взаимное уравновешивание их маловероятно. Частица коллоидной степени дисперсности, как очень малая, никогда не испытывает одинаково сильных и частых ударов со всех сторон, и в одно мгновение более сильным оказывается удар с одной стороны, а в следующее мгновение — с другой. В результате направление движения каждой частицы подвергается непрерывному и притом беспорядочному изменению (рис. VI.5).

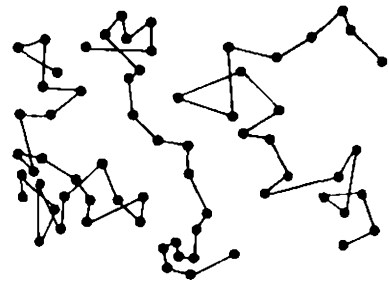


Рис. VI.5. Броуновское движение коллоидных частиц

Изучение броуновского движения показало, что кинетические свойства коллоидных растворов близки кинетическим свойствам истинных растворов. Однако скорости перемещения частиц в коллоидных растворах меньше, чем в истинных (это связано с размерами частиц).

Кроме того, движение частиц молекулярной степени дисперсности нельзя наблюдать в микроскоп.

Электрические свойства коллоидных растворов. В 1909 г. проф. Московского университета Ф. Ф. Рейсс наблюдал воздействие постоянного электрического тока на диспергированную в воде глину и на этом основании описал электрические свойства коллоидных растворов. Частицы дисперсной фазы (глины) направленно перемещались к аноду, где вследствие их большого скопления наблюдалось помутнение раствора. Частицы же дисперсионной среды (воды) направленно перемещались к катоду, где наблюдалось повышение уровня прозрачной жидкости (рис. VI.6). *Направленное движение частиц* к электродам говорило об их заряде, причем стало ясным, что дисперсная фаза несет на себе заряд, противоположный по знаку заряду среды. Движение частиц дисперсной фазы к одному из электродов при пропускании через золь постоянного электрического тока получило название *электрофореза*, а движение частиц дисперсионной среды — *электроосмоса*.

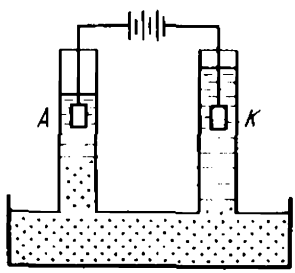


Рис. VI.6. Явление электрофореза

Итак, электрофорез и электроосмос обусловлены наличием разноименного

заряда у частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. На границе раздела фаз возникает скачок потенциала, называемый электрокинетическим или ς (дзета)-потенциалом.

§ VI.8. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Следствием кинетических свойств коллоидных растворов является их кинетическая устойчивость, которая состоит в том, что концентрация коллоидных растворов одинакова по всему объему системы и при правильном хранении не изменяется во времени.

Электрические свойства коллоидных растворов объясняют их агрегативную устойчивость, которая проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание. С увеличением значения электрокинетического потенциала растет устойчивость коллоидных систем.

Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определенным образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению частиц в коллоидном растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности.

Частицы дисперсной фазы некоторых веществ, склонных к образованию золей, проявляют большое сродство к молекулам среды H_2O, адсорбируя их в первую очередь. Ядро коллоидной частицы таких золей имеет собственную гидратную оболочку $mM \cdot lH_2O$. Формула мицеллы золя

$$\{[(mM \cdot lH_2O)nA^+(n-x)B^- \cdot yH_2O]^{x+} + xB^- \cdot zH_2O\}^0$$

Такие коллоидные растворы называют гидрофильными. Гидрофильные коллоидные растворы приближаются по свойствам к истинным растворам. Это, как правило, золи органического происхождения. Коллоидные растворы большинства неорганических веществ имеют гидрофобный характер*.

Агрегативная устойчивость гидрофильных золей особенно велика, так как при наличии защитного действия одноименного

* Некоторые коллоидные системы являются переходными от гидрофильных к гидрофобным, например золь кремниевой кислоты:

$$\{[(mSiO_2 \cdot lH_2O)\, nSiO_3^{2-} 2(n-x)\, H^+ \cdot yH_2O]^{2x} + 2xH^+ \cdot zH_2O\}^0$$

заряда коллоидных частиц и общей гидратной оболочки добавляется еще защитное действие гидратной оболочки ядра $l H_2O$.

Гели и твердые коллоиды. При длительном хранении гидрофильные золи переходят в особое «студнеобразное» коллоидное состояние. В таком виде их называют гелями. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняется среда H_2O. Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид (рис. VI.7).

Примером гидрофильного золя может служить золь желатина. В продаже имеется твердый коллоид желатина. При набухании в воде образуется гель. При нагревании геля («студня») образуется золь. Все процессы обратимы:

$$\text{золь} \rightleftarrows \text{гель} \rightleftarrows \text{твердый коллоид}$$

Сохранение во всех состояниях мицеллярной структуры связано с высокой устойчивостью гидрофильной коллоидной системы.

Коагуляция и седиментация. Устойчивость золя можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела коллоидная частица — среда устанавливаются два равновесия:

$$\text{противоионы в коллоидной частице} \rightleftarrows \text{противоионы в среде} \qquad (1)$$

$$\text{вода в коллоидной частице} \rightleftarrows \text{вода в среде} \qquad (2)$$

Если сместить равновесие (1) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы приведет, в свою очередь, к уменьшению числа молекул воды в гидратной оболочке коллоидной частицы, т. е. к смещению равновесия (2) в правую сторону. Устойчивость коллоидной системы нарушится. При некоторых условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд зарядообразующих ионов,

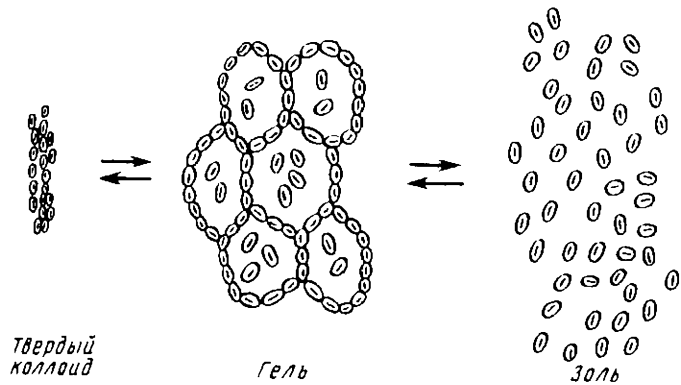


Рис. VI.7. Обратимые процессы перехода золя в гель и геля в твердый коллоид

т. е. коллоидная частица станет незаряженной. При этом ς-потенциал становится равным нулю. Такое состояние коллоидной частицы называется изоэлектрическим состоянием. Гидратная оболочка частицы в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются. Процесс укрупнения частиц, потеря агрегативной устойчивости золя называется *коагуляцией*. Коагуляция золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка. Этот процесс называют *седиментацией*.

Рассмотрим схему нарушения устойчивости коллоидного раствора на примере золя $Fe(OH)_3$:

$$\{[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe^{3+}}3(n-x)\mathrm{Cl^-}\cdot y\mathrm{H_2O}]^{3x+}+3x\mathrm{Cl^-}\cdot z\mathrm{H_2O}\}^0$$

На границе раздела дисперсная фаза — дисперсионная среда устанавливаются равновесия согласно (1) и (2):

$$3(n-x)\mathrm{Cl^-}\rightleftarrows 3x\mathrm{Cl^-} \qquad (1a)$$

$$y\mathrm{H_2O}\rightleftarrows z\mathrm{H_2O} \qquad (2a)$$

Коагуляция золя связана со смещением равновесия (1а) в левую сторону, а равновесия (2а) в правую. Состав частиц при этом изменяется: они теряют заряд и защитную гидратную оболочку:

$$[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe^{3+}}3n\mathrm{Cl^-}]^0$$

Нейтральные частицы укрупняются (коагулируют) и образуют осадок (седиментируют). Состав осадка

$$[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe^{3+}}3n\mathrm{Cl^-}]^0_p,$$

где p — число слипшихся частиц в коагуляте.

Один из методов разрушения коллоидной системы — пропускание постоянного электрического тока через коллоидный раствор. При этом происходит электрохимическое снятие заряда с коллоидной частицы на одном из электродов и последующая потеря частицей гидратной оболочки.

Другой метод разрушения коллоидной системы — введение в коллоидную систему твердого электролита или его концентрированного раствора. При этом происходит гидратация ионов электролита за счет молекул H_2O из дисперсионной среды. Равновесие $y\mathrm{H_2O}\rightleftarrows z\mathrm{H_2O}$ нарушается и смещается в сторону пополнения воды в среде: $y\mathrm{H_2O}\rightarrow z\mathrm{H_2O}$, что приводит к ослаблению защитной гидратной оболочки частицы. Одновременно смещается противоионное равновесие в сторону увеличения числа связанных противоионов. Это происходит потому, что введение электролита в систему резко повышает концентрацию ионов в дисперсионной среде и они проникают внутрь коллоидной частицы, снижая ее заряд. Результатом смещения указанных равновесий является нарушение устойчивости золя, сопровождающееся его коагуляцией и седиментацией.

Коагуляция в процессе водоподготовки. В природных водах, служащих источником водоснабжения различных промышленных предприятий, всегда содержится некоторое количество органических примесей. Органические примеси, находящиеся в природных водах, создают в основном коллоидные системы. Как правило, их частицы несут отрицательный заряд.

Наличие органических коллоидов в воде затрудняет некоторые процессы подготовки воды для паросиловых установок, а также и процессы самой генерации (получения) пара. В связи с этим водоподготовка предусматривает удаление коллоидных примесей из природных вод. Удаление их фильтрованием воды через какие-либо механические фильтры невозможно, так как размеры коллоидных частиц слишком малы. Поэтому удаление проводят коагуляцией.

Коагуляция осуществляется с помощью специальных реагентов — коагулянтов, обычно сульфатов алюминия или железа*. Эти соли, вводимые в определенных количествах в очищаемую воду, подвергаются гидролизу с образованием соответствующих труднорастворимых гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Последние в процессе образования дают коллоидные растворы, частицы которых несут заряд, обратный по знаку заряду органических коллоидных частиц, т. е. положительный.

В результате осуществляется процесс взаимной коагуляции: при взаимодействии двух коллоидных систем происходит уменьшение заряда, дегидратация и, наконец, укрупнение частиц. Образующиеся при этом крупные хлопья могут быть легко удалены с помощью фильтрования или отстаивания.

Электрогазоочистка. Дымовые газы несут с собой много пылевидных частиц коллоидной степени дисперсности. Особенно много коллоидных примесей выносится при сжигании низкосортного топлива (например, на ТЭЦ). Дымовые газы представляют собой аэрозоли (дисперсионная среда — газ).

При развитом теплоэнергетическом хозяйстве, при большом количестве ТЭЦ окружающее пространство загрязняется дымом. Вследствие высокой дисперсности твердой фазы в дымах очистка их обычными методами (механическими) не может быть обеспечена. Поэтому используются электрические свойства дыма как коллоидной системы. Частицы дымов обладают зарядом, который легко образуется при адсорбции ионов, но заряд этих частиц невелик и может быть разного знака в связи с различным химическим составом частиц. Для очистки дымовых газов используется электрофорез, который проводится при очень больших напряжениях (порядка десятков тысяч вольт). При этом катод, который расположен обычно в середине специальных газовых камер, служит источником сильного потока электронов, ионизирующих газ, благодаря чему частицы дыма получают больший и всегда

---

* Коагулирующее действие ионов резко возрастает с увеличением их заряда; так, коагулирующее действие иона Fe^{3+} значительно выше, чем иона Fe^{2+}.

отрицательный заряд и быстро переносятся к аноду, которым служат стенки камеры. Со стенок камеры масса пыли оседает на дно.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. а) Определите эквивалент H_3PO_4 и $Mg(OH)_2$ в реакциях нейтрализации

$$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + 3H_2O$$

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

б) Определите эквивалент $Al_2(SO_4)_3$ в обменной реакции

$$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2AlCl_3 + 3BaSO_4$$

в) Определите эквивалент Fe^{3+} *в реакции*

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Решение. а) В приведенных кислотно-основных реакциях в молекуле H_3PO_4 *замещаются три иона водорода, а молекула* $Mg(OH)_2$ взаимодействует с двумя ионами водорода. Согласно определению (см. § VI.2), эквиваленты фосфорной кислоты и гидроксида магния в этих реакциях равны $^1/_3H_3PO_4$ и $^1/_2Mg(OH)_2$ соответственно.

б) Эквивалент соли $Al_2(SO_4)_3$ *в обменной реакции* можно определить, пользуясь вспомогательными реакциями, протекающими с участием ионов водорода:

$$Al_2(SO_4)_3 + [6HCl] = 2AlCl_3 + [3H_2SO_4]$$

$$[3H_2SO_4] + 3BaCl_2 = [6HCl] + 3BaSO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2AlCl_3 + 3BaSO_4$$

Как видно, одна молекула соли $Al_2(SO_4)_3$ эквивалентна шести ионам водорода. Следовательно,

$$Э_{Al_2(SO_4)_3} = {}^1/_6Al_2(SO_4)_3$$

в) В приведенной реакции ион Fe^{3+} восстанавливается одним электроном и, согласно определению (см. § VI.2),

$$Э_{Fe^{3+}} = Fe^{3+}$$

Пример 2. Сколько цинка растворится в кислоте, если при 18 °С и 101 кПа выделится H_2 объемом 112 мл?

Решение. Ионное уравнение реакции растворения цинка в кислоте

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

Отсюда эквивалент цинка равен $^1/_2$ атома цинка, а фактор эквивалентности водорода — $^1/_2$ молекулы водорода: $Э(Zn) = {}^1/_2Zn$, $Э(H_2) = {}^1/_2H_2$.

Для решения задачи определим количество молей эквивалентов выделившегося водорода при н. у. Для этого приведем объем газа к н. у.:

$$v_0 = vp273/(p_0T) = 112 \text{ мл},$$

где v_0 и v — объемы водорода при н. у. и заданных условиях соответственно; T — заданная температура, К; p_0 и p — давление при н. у. и заданных условиях соответственно.

Так как объем моля H_2 при н. у. равен 22,4 л, то в данном случае выделилось $112/22\,400 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль H_2 или $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0{,}01$ моль эквивалентов H_2.

По закону эквивалентов моль эквивалентов одного вещества реагирует с молем эквивалентов другого вещества. Массу моля эквивалентов называют молярной массой эквивалента $M_э$. Таким образом с 0,01 моль эквивалентов водорода должно прореагировать 0,01 моль эквивалентов цинка. *Так как*

$Э(Zn) = {}^1/_2Zn$, то $M_{Э(Zn)} = {}^1/_2M_{Zn} = 65{,}37/2 = 32{,}68$ г/моль, а масса 0,01 моль эквивалентов: $32{,}68 \cdot 0{,}01 = 0{,}3268$ г.

Пример 3. В воде объемом 282 мл растворили H_3PO_4 массой 18 г. Вычислите массовую долю ω (%) кислоты в растворе, титр T, молярную $C(X)$ и нормальную концентрацию $C(X)$, моляльность b. Плотность раствора 1,031 г/см^3.

Решение. Принимая массу 282 мл воды равной 282 г, рассчитываем массу раствора:

$$m = 282 \text{ г} + 18 \text{ г} = 300 \text{ г}.$$

Следовательно,

$$\omega = 18 \text{ г}/300 \text{ г} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ или } 6\ \%.$$

По известным массе и плотности раствора найдем его объем: $v = 300/1{,}031 = 291$ мл, а титр: $T = 18$ г/291 мл $= 0{,}062$ г/мл.

Зная титр раствора, найдем массу H_3PO_4 в 1 л раствора ($m_{H_3PO_4}$) и молярную концентрацию $C(X)$ раствора:

$$m_{H_3PO_4} = 0{,}062 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 62 \text{ г};$$

$$C(H_3PO_4) = m_{H_3PO_4}/M_{H_3PO_4} = 62/98 = 0{,}63 \text{ моль/л}.$$

Так как $Э(H_3PO_4) = {}^1/_3H_3PO_4$, то $M_{э(H_3PO_4)} = {}^1/_3M_{H_3PO_4}$, т. е. $M_{Э(H_3PO_4)} = 98/3$ г/моль. Нормальная концентрация раствора:

$$C(H_3PO_4) = m_{H_3PO_4}/M_{Э(H_3PO_4)} = \frac{62}{98/3} = 1{,}89 \text{ моль/л}.$$

Для расчета моляльности b найдем сначала массу H_3PO_4 в 1000 г растворителя:

$$x = 1000 \cdot 18/282 = 63{,}83 \text{ г}.$$

Тогда

$$b(H_3PO_4/H_2O) = 63{,}83/98 = 0{,}65 \text{ моль/кг}.$$

Пример 4. Какой объем 96 %-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3) потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

Решение. Масса моля эквивалентов $H_2SO_4 (Э(H_2SO_4) = {}^1/_2H_2SO_4)$ равна $98/2 = 49$ г.

Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется $49 \cdot 0{,}4 \cdot 3 = 58{,}8$ г. Масса 1 мл 96 %-ной кислоты 1,84 г. Масса H_2SO_4 в 1 мл раствора:

$$1{,}84 \cdot 96/100 = 1{,}766 \text{ г}.$$

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. H_2SO_4 надо взять $58{,}8 : 1{,}766 = 33{,}3$ мл 96 %-ной серной кислоты.

Пример 5. Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М NH_4OH. Рассчитайте pH этого раствора при 295 К.

Решение. Гидроксид аммония — слабый электролит и диссоцинирует обратимо: $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$. В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации α равна

$$\alpha = \sqrt{K_д/C}.$$

Подставляя значение $K_д$ из табл. VI.1, получаем

$$\alpha = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5}/0{,}01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4{,}24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов OH^- равна

$$C_{OH^-} = \alpha C = 4{,}24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Водородный показатель равен

$$pH = -\lg a_{H^+} = pK_в - pOH,$$

где $pK_в = 14$, а $pOH = -\lg a_{OH^-}$.

Можно считать, что в растворе слабого электролита активность ионов равна их концентрации. Тогда

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg 4{,}24 \cdot 10^{-4} = 3{,}37 .$$

Соответственно $pH = 14 - 3{,}37 = 10{,}63$.

Пример 6. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,01 моль/л HCl и 0,01 моль/л $CaCl_2$.

Решение. Так как HCl и $CaCl_2$ сильные электролиты, то они диссоциируют полностью:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Соответственно pH раствора определяем по формуле

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg f_{H^+} C_{H^+} .$$

Для расчета коэффициента активности необходимо определить ионную силу раствора:

$$I = {}^1/_2 \sum C_i Z_i^2 = {}^1/_2 (C_{Ca^{2+}} Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2 + C_{H^+} Z_{H^+}^2) =$$
$$= {}^1/_2 [0{,}01 \cdot 4 + (0{,}02 + 0{,}01) 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2] = 0{,}04 .$$

На основании табл. VI.3 путем интерполяции находим $f_{H^+} = 0{,}86$, следовательно,

$$pH = -\lg (0{,}86 \cdot 0{,}01) = 2{,}07 .$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Одна и та же масса металла соединяется с 1,591 г галогена и с 70,2 $см^3$ кислорода, измеренного при н.у. Вычислите массу моля эквивалентов галогена. *Ответ:* 126,9 г.

2. На нейтрализацию H_3PO_4 массой 0,943 г израсходовано KOH массой 1,291 г. Вычислите массу моля эквивалентов кислоты. *Ответ:* 41 г.

3. Чему равна масса моля эквивалентов воды при взаимодействии ее: а) с натрием; б) с оксидом натрия. *Ответ:* 18 г; 9 г.

4. При восстановлении оксида металла массой 1,2 г водородом образовалась вода массой 0,27 г. Вычислите массу моля эквивалентов оксида и моля эквивалентов металла. *Ответ:* 40 г; 32 г.

5. Составьте уравнения реакций взаимодействия $Fe(OH)_3$ с соляной кислотой, протекающих с образованием: а) дигидроксохлорида; б) гидроксохлорида; в) хлорида железа. Определите молярную массу эквивалента $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций. *Ответ:* 106,8 г/моль; 53,4 г/моль; 35,6 г/моль.

6. При взаимодействии трехвалентного металла массой 3,24 г с кислотой выделился водород объемом 4,03 л, измеренный при н.у. Вычислите массы моля эквивалентов и моля атомов металла. *Ответ:* 9 г; 27 г.

7. В воде объемом 33,3 мл растворили серную кислоту массой 16,7 г. Плотность полученного раствора 1,282 г/$см^3$. Рассчитайте титр, массовую долю (в %) и нормальную концентрацию этого раствора. *Ответ:* $T = 0{,}4275$ г/мл; $\omega = 33{,}4$ %; $C_N = 8{,}72$ моль/л.

8. Рассчитайте нормальную и молярную концентрацию раствора с массовой долей сульфата алюминия 20 %. Плотность раствора 1,23 г/$см^3$. *Ответ:* 4,32 н.; 0,72 М.

9. Рассчитайте титр и нормальную концентрацию раствора с массовой долей H_2SO_4 20 % (пл. 1,15 г/$см^3$). *Ответ:* $T = 0{,}230$ г/мл; 4,69 н.

10. В воде объемом 450 мл растворили 50 г гидроксида натрия. Плотность раствора 1,05 г/$см^3$. Рассчитайте массовую долю (в %) и титр полученного раствора. *Ответ:* $\omega = 10$ %; $T = 0{,}105$ г/мл.

11. Сколько воды надо добавить к 100 мл раствора с массовой долей HCl 20 % (пл. 1,1 г/$см^3$), чтобы получить раствор с массовой долей HCl 4 %. *Ответ:* 440 мл.

12. Плотность раствора с массовой долей NaOH 10 % равна 1,1 г/см^3. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления этого раствора объемом 40 мл? Какова его молярная концентрация? *Ответ:* 4,4 г; 2,75 моль/л.

13. К раствору серной кислоты объемом 300 мл с массовой долей H_2SO_4 30% (пл. 1,22 г/см^3) добавили 1 л воды. Рассчитайте массовую долю (в %) полученного раствора и титр раствора с массовой долей кислоты 30 %. *Ответ:* $\omega = 8$ %; $T = 0{,}366$ г/мл.

14. До какого объема нужно разбавить 400 мл раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 20 % (пл. 1,1 г/см^3), чтобы получить раствор с массовой долей HCl 8 % (пл. 1,05 г/см^3). *Ответ:* 1048 мл.

15. Сколько миллилитров 2 М H_2SO_4 потребуется для приготовления 0,05 М H_2SO_4 объемом 500 мл? Рассчитайте титр и нормальную концентрацию 0,05 М раствора H_2SO_4. *Ответ:* 12,5 мл; $T = 0{,}0048$ г/мл; 0,1 н.

16. Плотность раствора с массовой долей гидроксида калия 40 % равна 1,4 г/см^3. Сколько граммов KOH потребуется для приготовления раствора объемом 500 мл с массовой долей 40 %? Какова нормальная концентрация этого раствора? *Ответ:* 280 г; 10 н.

17. Сколько миллилитров раствора хлорида калия с массовой долей KCl 20% (пл. 1,13 г/см^3) потребуется для приготовления 0,05 М HCl объемом 10 л? Рассчитайте титр исходного и полученного растворов. *Ответ:* 164,8 мл; $T = 0{,}226$ г/мл; $T = 0{,}0037$ г/мл.

18. Сколько граммов сульфата натрия нужно взять для приготовления раствора Na_2SO_4 с массовой долей 8 % (пл. 1,075 г/см^3) объемом 10 л? Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора. *Ответ:* 860 г; $C = 0{,}606$ моль/л.

19. Сколько миллилитров серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96 % (пл. 1,84 г/см^3) необходимо взять для приготовления раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % (пл. 1,22 г/см^3). *Ответ:* 1036 мл.

20. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 10% (пл. 1,07 г/см^3) нужно взять для приготовления раствора H_2SO_4 с титром 0,001 г/мл объемом 1 л? Рассчитайте нормальную концентрацию приготовленного раствора. *Ответ:* 9,65 мл; 0,020 н.

21. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96% (пл. 1,84 г/см^3) нужно взять для приготовления 250 мл 0,5 М H_2SO_4? Какова нормальная концентрация приготовленного раствора? *Ответ:* 6,94 мл; 1 н.

22. Сколько хлорида аммония необходимо для приготовления 0,2 М раствора NH_4Cl объемом 500 мл? Рассчитайте нормальную концентрацию и титр этого раствора. *Ответ:* 5,35 г; 0,2 н.; $T = 0{,}0107$ г/мл.

23. Сколько миллилитров раствора гидроксида калия с массовой долей KCl 10% (пл. 1,08 г/см^3) можно приготовить из 15 г KOH? Рассчитайте титр этого раствора. *Ответ:* 138,9 мл; $T = 0{,}108$ г/мл.

24. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30% (пл. 1,22 г/см^3) нужно взять для приготовления 0,1 н. раствора H_2SO_4 объемом 600 мл? Определите молярную концентрацию приготовленного раствора? *Ответ:* 0,05 моль/л; 8 мл.

25. В 100 мл раствора содержится 1 г хлорида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию и титр этого раствора. Сколько миллилитров данного раствора необходимо взять для приготовления 0,001 М раствора NaCl объемом 500 мл? *Ответ:* 0,171 моль/л; $T = 0{,}01$ г/мл; 2,9 мл.

26. Рассчитайте молярную концентрацию 0,6 н. $Al(NO_3)_3$. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, содержащего в 1 л 0,6 моль эквивалентов нитрата серебра. *Ответ:* 0,2 моль/л; 0,6 моль/л.

27. К раствору серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 10% (пл. 1,07 г/см^3) объемом 200 мл прибавили раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30% объемом 300 мл (пл. 1,22 г/см^3). Рассчитайте массовую долю кислоты в полученном растворе и титр раствора кислоты с массовой долей 30%. *Ответ:* 22,6%; $T = 0{,}366$ г/мл.

28. Титр раствора хлорида кальция равен 0,0222 г/мл. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации этого раствора. *Ответ:* 0,4 н.; 0,2 М.

29. При сгорании серы в кислороде образовалось SO_2 массой 12,8 г. Сколько молей эквивалентов кислорода требуется на эту реакцию? Чему равны молярные массы эквивалентов серы и ее оксида? *Ответ:* 0,8; 8 г/моль; 16 г/моль.

30. Вычислите массы молей эквивалентов H_3PO_4 в реакциях образования гидрофосфата, дигидрофосфата и ортофосфата калия. *Ответ:* 49 г; 98 г; 32,7 г.

31. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ в 0,01 М CH_3COOH при 298 К. *Ответ:* $4{,}24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

32. Рассчитайте концентрации ионов H^+ и OH^- в воде при 298 К. *Ответ:* 10^{-7} моль/л.

33. Вычислите активности ионов H^+ и OH^- в 0,01 М NaOH при 298 К. *Ответ:* $1{,}09 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $9{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

34. Определите активности ионов H^+ и OH^- в 0,001 н. HCl при 298 К. *Ответ:* $0{,}98 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $1{,}02 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

35. Вычислите концентрацию ионов NH_4^+ в 0,005 М NH_4OH при 298 К. *Ответ:* $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

36. Вычислите константу диссоциации цианистоводородной кислоты HCN, если степень диссоциации ее в 0,01 М HCN равна $2{,}83 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* $8 \cdot 10^{-10}$.

37. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Как влияет концентрация раствора на степень диссоциации гидроксида аммония? *Ответ:* $1{,}9 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-3}$.

38. Вычислите константу диссоциации гидроксида аммония, если его степень диссоциации в $2 \cdot 10^{-3}$ М растворе равна 10%. *Ответ:* $2 \cdot 10^{-5}$.

39. Вычислите pH 0,01 М NaOH и 0,01 М NH_4OH. *Ответ:* 11,96; 10,63.

40. Вычислите pH 0,05 М HCl и 0,05 М CH_3COOH. *Ответ:* 1,37; 3,03.

41. В 1 л раствора гидроксида калия содержится KOH массой 0,28 г. Вычислите pH этого раствора при 298 К. *Ответ:* 11,63.

42. В 1 л раствора гидроксида натрия содержится NaOH массой 1 г. Вычислите pH этого раствора при 298 К. *Ответ:* 12,34.

43. Определите активности ионов H^+ и OH^- в некотором растворе, если его pH 4,7. *Ответ:* $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

44. Рассчитайте активности ионов H^+ и OH^- в некотором растворе, если его pH 13,23. *Ответ:* $6 \cdot 10^{-14}$ моль/л; 0,166 моль/л.

45. Рассчитайте pH 0,01 М раствора H_2SO_4 при 298 К (диссоциацией по второй ступени можно пренебречь). *Ответ:* 1,89.

46. Рассчитайте pH 0,1 М раствора H_2CO_3 при 298 К (диссоциацией по второй ступени можно пренебречь). *Ответ:* 1,39.

47. Рассчитайте pH 0,05 М раствора H_2CO_3 при 298 К (диссоциацией по второй ступени можно пренебречь). *Ответ:* 3,89.

48. Рассчитайте pH 0,05 М раствора H_3PO_4 при 298 К (диссоциацией по второй и третьей ступеням можно пренебречь). *Ответ:* 1,71.

49. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Na_3PO_4, K_2SO_3, $NiCl_2$, $FeCl_3$? Почему?

50. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: $AgNO_3$, K_3PO_4, $ZnCl_2$, CH_3COOK.

51. Вычислите pH 0,01 М H_2SO_4 при 298 К. *Ответ:* 1,75.

52. Определите массу едкого натра, растворенного в 200 мл раствора NaOH, если pH этого раствора 12. *Ответ:* 0,0864 г.

53. При гидролизе каких солей образуются H_2S и HCN? Приведите уравнения реакций гидролиза этих солей.

54. При гидролизе каких солей образуются $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$? Приведите уравнения реакций гидролиза этих солей.

55. Рассчитайте pH 0,01 М H_2CO_3 при 298 К (диссоциацией по второй ступени можно пренебречь). *Ответ:* 4,17.

56. Рассчитайте pH 0,01 М H_3PO_4 при 298 К (диссоциацией по второй и третьей ступеням можно пренебречь). *Ответ:* 1,89.

57. Каково значение pH воды при температурах 273, 323, 353 и 373 К?

58. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Na_3PO_4, $NiSO_4$, $AgNO_3$ и K_2CO_3?

59. Напишите уравнения гидролиза солей $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2SO_3.

60. Напишите уравнения гидролиза солей KCN, KNO_2 и $ZnCl_2$.

Глава VII

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

§ VII.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Степень окисления элементов в соединениях. Во многих химических реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим. Такие реакции называют окислительно-восстановительными.

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. *Число электронов, смещенных от атома данного элемента или к атому данного элемента в соединении, называют степенью окисления.* Положительная степень окисления обозначает число электронов, которые смещаются от данного атома, а отрицательная степень окисления — число электронов, которые смещаются к данному атому. Из этого определения следует, что в соединениях с неполярными связями степень окисления элементов равна нулю. Примерами таких соединений служат молекулы, состоящие из одинаковых атомов (N_2, H_2, Cl_2). Степень окисления металлов в элементном состоянии равна нулю, так как распределение электронной плотности в них равномерно. В простых ионных соединениях степень окисления входящих в них элементов равна электрическому заряду, поскольку при образовании этих соединений происходит практически полный переход электронов от одного атома к другому: $\overset{+1\ -1}{NaI}$, $\overset{+2\ -1}{MgCl_2}$, $\overset{+3-1}{AlF_3}$, $\overset{+4-1}{ZrBr_4}$. При определении степени окисления элементов в соединениях с полярными ковалентными связями сравнивают значения их электроотрицательностей (см. § I.6). Поскольку при образовании химической связи электроны смещаются к атомам более электроотрицательных элементов, то последние имеют в соединениях отрицательную степень окисления. Фтор, характеризующийся наибольшим значением электроотрицательности, в соединениях всегда имеет постоянную отрицательную степень окисления —1. Для кислорода, также имеющего высокое значение электроотрицательности, характерна отрицательная степень окисления обычно —2, в пероксидах —1. Исключение составляет соединение OF_2, в котором степень окисления кислорода +2. Щелочные и щелочноземельные элементы, для которых свойственно относительно невысокое значение электроотрицательности, всегда имеют положительную степень окисления, равную соответственно +1 и +2. Постоянную степень окисления (+1) в большинстве соединений проявляет водород, например $\overset{+1-1}{HCl}$, $\overset{+1-2}{H_2O}$, $\overset{-3+1}{PH_3}$. Однако в гидридах металлов степень окисления водорода —1, например $\overset{+1-1}{LiH}$, $\overset{+2-1}{CaH_2}$.

Понятие степени окисления для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффектив-

ный заряд атома. Однако это понятие весьма широко используется в химии.

Большинство элементов могут проявлять разную степень окисления в соединениях. При определении их степени окисления пользуются правилом, согласно которому сумма степеней окисления элементов в электронейтральных молекулах равна нулю, а в сложных ионах — заряду этих ионов. В качестве примера рассчитаем степень окисления азота в соединениях KNO_2 и HNO_3. Степень окисления водорода и щелочных металлов в соединениях равна $+1$, а степень окисления кислорода -2. Соответственно степень окисления азота равна

$$KNO_2\ 1 + x + 2(-2) = 0,\ x = +3,$$
$$HNO_3\ 1 + x + 3(-2) = 0,\ x = +5.$$

Аналогичным способом можно определить степень окисления элементов в любых соединениях. Для примера приведем соединения азота с разными степенями его окисления: $\overset{-3+1}{NH_3}$, $\overset{-2+1}{N_2H_4}$, $\overset{-1+1-2+1}{NH_2OH}$, $\overset{0}{N_2}$, $\overset{+2-2}{NO}$, $\overset{+1+3-2}{NaNO_2}$, $\overset{+4-2}{NO_2}$, $\overset{+1+5-2}{KNO_3}$.

Окислительно-восстановительные реакции. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. Окисление — это отдача электронов веществом, т. е. повышение степени окисления элемента. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления цинка: $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$. Как видно, степень окисления цинка повышается от 0 до $+2$. Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют *восстановителями*. В данной реакции восстановителем является цинк. В результате реакции степень окисления элемента возрастает. Это значит, что вещество из восстановленной формы превращается в окисленную. Для приведенной реакции восстановленной формой вещества будет металлический цинк, а окисленной формой — ионы Zn^{2+}.

Восстановление — это смещение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Например, реакция восстановления иона H^+

$$2H^+ + 2e^- = H_2^0$$

Вещество, принимающее электроны, называется *окислителем*. В данной реакции окислителем будет ион H^+. В результате реакции степень окисления элемента понижается. Поэтому можно сказать, что вещество из окисленной формы превращается в восстановленную.

Раздельное протекание реакций окисления и восстановления происходит лишь в электрохимических процессах. В химических окислительно-восстановительных реакциях окисление и восстановление взаимосвязаны. В ходе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдает свои электроны окислителю. На-

пример, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду:

$$\overset{0}{C} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}$$

В данной реакции участвуют разные вещества. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой различные вещества, называют *межмолекулярными*. В некоторых реакциях окислителями и восстановителями могут быть атомы одной и той же молекулы. Такие реакции называют *внутримолекулярными*. Обычно это реакции разложения веществ, например

$$\overset{-2}{N_2}\overset{+1}{H_4} = \overset{0}{N_2} + 2\overset{0}{H_2}$$

В данной реакции степень окисления азота увеличивается (окисление), а степень окисления водорода уменьшается (восстановление). Разновидностью окислительно-восстановительных реакций является диспропорционирование (самоокисление — самовосстановление), при котором происходит окисление и восстановление атомов или ионов одного и того же элемента, например

$$3H_2\overset{+6}{M}nO_2 = 2H\overset{+7}{M}nO_4 + \overset{+4}{M}nO_2 + 2H_2O$$

В окислительно-восстановительных реакциях наряду с окислителями и восстановителями могут участвовать ионы или молекулы среды. Например, в реакции окисления сульфита калия перманганатом калия участвует серная кислота:

$$5K_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 3H_2\overset{+6}{S}O_4 = 6K_2SO_4 + 2\overset{+2}{M}nSO_4 + 3H_2O$$

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций имеют очень сложный характер, и их составление представляет иногда трудную задачу. Предложено несколько методов составления этих уравнений. Рассмотрим метод электронного баланса, при котором учитывается: а) сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, которая равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями; б) число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения одинаково; в) если в реакции участвуют атомы кислорода, то могут образоваться или расходоваться молекулы воды (в кислой среде) или ионы гидроксида (в щелочной среде).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций легче провести в несколько стадий: 1) установление формул исходных веществ и продуктов реакции; 2) определение степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции; 3) определение числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и коэффициентов при восстановителях и окислителях; 4) определение коэффициентов при всех исходных веществах и продуктах реакции исходя из баланса атомов в левой и правой частях уравнения. Например, составим уравнение реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде.

Так как реакция протекает в кислой среде, то в левой части уравнения кроме окислителя и восстановителя должна быть кислота. Продуктами реакции должны быть сульфаты марганца (II), калия, железа (III) и вода.

1. Запишем схему реакции

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

2. Определим степень окисления элементов

$$\overset{+1+7-2}{KMnO_4} + \overset{+2+6-2}{FeSO_4} + \overset{+1+6-2}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+2+6-2}{MnSO_4} + \overset{+3\ \ +6-2}{Fe_2(SO_4)_3} + \overset{+1+6-2}{K_2SO_4} + \overset{+1-2}{H_2O}$$

Как видно, степень окисления меняется только у марганца и железа, у первого она понижается (восстановление), у второго — повышается (окисление).

3. Определим число электронов, отдаваемых восстановителем $FeSO_4$ и принимаемых окислителем $KMnO_4$:

$$\overset{+7}{KMnO_4} + 2\overset{+2}{FeSO_4} \rightarrow \overset{+2}{MnSO_4} + \overset{+3}{Fe_2(SO_4)_3}$$
$$+5e \qquad -2e$$

Как видно, Mn^{7+} принимает 5, а два иона Fe^{2+} отдают два электрона. Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно 10. Отсюда легко найти коэффициенты перед окислителем и восстановителем в уравнении реакции

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3$$

4. Подведем баланс всех атомов в левой и правой частях уравнений и определим коэффициенты при всех веществах. В левой части уравнения имеются два атома калия, поэтому для баланса по калию следует записать в правую часть уравнения молекулу сульфата калия:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

После этого число групп SO_4^{2-} в правой части уравнения стало на 8 больше, чем в левой части уравнения, поэтому для баланса по группам SO_4^{2-} необходимо в левую часть уравнения записать 8 молекул H_2SO_4:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

В левой части уравнения имеется 16 атомов водорода, в то время как в первой части атомов водорода пока нет. Поэтому для баланса по водороду необходимо записать в правую часть уравнения 8 молекул воды:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково, поэтому данное уравнение является окончательным.

Рассмотренный многоступенчатый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций приведен для понимания логики решения этой задачи. По мере появления опыта число промежуточных уравнений может быть уменьшено, а в пре-

деле все ступени могут быть выполнены при написании лишь одного уравнения.

Направление окислительно-восстановительных реакций. В рассмотренном методе составления уравнений реакций априори предполагалось, что та или иная окислительно-восстановительная реакция возможна. Однако имеется способ предсказания вероятности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции. Для этого необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса реакции. В соответствии с законами химической термодинамики (см. гл. IV) окислительно-восстановительная реакция при изобарно-изотермических условиях, как и любая реакция, возможна, если энергия Гиббса ее ниже нуля: $\Delta G < 0$. Энергию Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов и исходных веществ, которые для стандартных условий приводятся в справочниках. Рассмотрим для примера направление реакций взаимодействия магния и палладия с водой. Энергия Гиббса реакции

$$\overset{0}{Mg} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}\,(ж) = \overset{+2}{Mg}\overset{-2}{O} + \overset{0}{H_2}$$

при стандартных условиях и 298 К —94,5 кДж/моль. Отсюда следует, что окисление магния водой в этих условиях возможно, а обратная реакция окисления водорода оксидом магния невозможна.

Энергия Гиббса реакции

$$\overset{0}{Pd} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}\,(ж) = \overset{+2}{Pd}\overset{-2}{O} + \overset{0}{H_2}$$

при стандартных условиях и 298 К равна +126,5 кДж/моль. Отсюда окисление палладия водой при этих условиях невозможно, а обратная реакция окисления водорода оксидом палладия вполне возможна.

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания, являются примером окислительно-восстановительных реакций.

С помощью окислительно-восстановительных реакций получают металлы, органические и неорганические соединения, проводят очистку различных веществ, природных и сточных вод, газовых выбросов электростанций и заводов и т. п. Рассмотрим в качестве примера получение металлических покрытий на поверхностях металлических и неметаллических изделий химическим способом, основанным на реакциях окисления — восстановления. При таком способе изделие помещается в раствор, содержащий ионы металла — покрытия и восстановитель, например гипофосфит натрия NaH_2PO_2, гидразин N_2H_4, фор-

мальдегид CH_2O. В результате окислительно-восстановительной реакции происходит восстановление ионов металла до металла и окисление восстановителя, например

$$\overset{+2}{Ni}Cl_2 + 2NaH_2\overset{+1}{P}O_2 + 2\overset{+1}{H}_2O = \overset{0}{Ni} + 2NaH_2\overset{+3}{P}O_3 + \overset{0}{H}_2 + 2HCl$$

Как видно, в результате реакции происходит окисление гипофосфита (степень окисления фосфора возрастает с +1 до +3), восстановление ионов Ni^{2+} до металлического никеля и ионов H^+ из воды до газообразного водорода.

Рассмотренный способ получения никелевых покрытий называется химическим никелированием. Этот способ широко используется в электронной и вычислительной технике, радиотехнике и автоматике, электротехнике для получения печатных схем, нанесения покрытий на поверхностях диэлектриков и полупроводников; при изготовлении микросхем. Химическим способом получают также покрытия серебром, медью и палладием.

§ VII.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы.

Рассмотрим вначале общие закономерности электрохимических процессов, относящиеся как к превращению химической энергии в электрическую, так и к превращению электрической энергии в химическую. К ним относятся законы Фарадея, термодинамика и кинетика электрохимических процессов.

Законы Фарадея. В 1833 г. английский ученый Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде.

С учетом современной терминологии законы Фарадея можно записать в следующем виде:

2) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96 484, или округленно 96 500 Кл (А·с), или один фарадей электричества. Постоянную Фарадея (F) можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивалентов вещества несет $6{,}022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (число Авогадро), а элементарный заряд равен $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда $F = 6{,}0220 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} = 96\,484$ или $\approx 96\,500$ Кл.

Таким образом, зная количество вещества, испытавшего превращения на электроде, можно определить количество прошедшего через электрохимическую ячейку электричества. На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

Понятие об электродном потенциале. Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. Металлы имеют кристаллическое строение. В узлах решеток расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:

$$\underset{\text{ион-атом}}{Me^{+} \cdot e^{-}} \rightleftarrows Me^{+} + e^{-}$$

При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией является взаимодействие поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

$$Me + mH_2O \rightarrow Me(H_2O)_m^{n+} + ne^{-}$$

Металл становится заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл — раствор возникает двойной электрический слой (рис. VII.1). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом или потенциалом электрода. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция — восстановление ионов металла до атомов:

$$Me(H_2O)_m^{n+} + ne^{-} \rightarrow Me + mH_2O$$

С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции

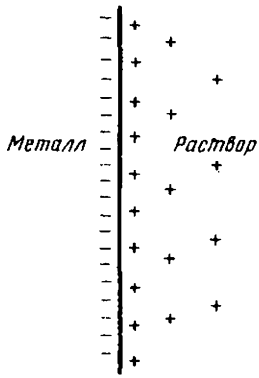


Рис. VII.1. Двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор

растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, устанавливается равновесие:

$$Me + mH_2O \rightleftarrows Me(H_2O)_m^{n+} + ne^-$$

Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают и оно записывается в виде

$$Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne^-$$

Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

Гальванический элемент Даниэля — Якоби. Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить гальванический элемент Даниэля — Якоби, схема которого приведена на рис. VII.2. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор $CuSO_4$, и цинковой пластины, погруженной в раствор $ZnSO_4$. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$. В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$ поэтому возникает электродный потенциал меди.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают са-

мопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь).

Итак, при работе элемента Даниэля — Якоби протекают следующие процессы:

1) реакция окисления цинка

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

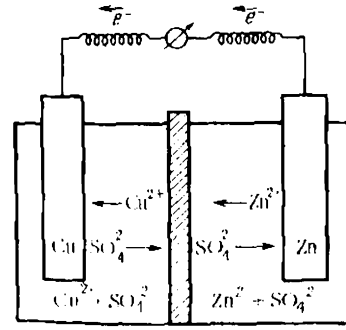


Рис. VII.2. Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби

Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;

2) реакция восстановления ионов меди $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.

Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами;

3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+}, Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т. е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода — двумя чертами. Схема элемента Даниэля — Якоби, например, записывается в виде

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

Для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Как видно, внутри гальванического элемента идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т. е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. С помощью гальванического элемента можно совершить электрическую работу за счет энергии химической реакции.

Электродвижущая сила элемента. Электрическая работа равна произведению разности потенциалов на количество электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая *может быть получена при* работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента. Она равна разности *равновесных потенциалов катода и анода элемента*. Если на электродах превращается один моль эквивалентов вещества, то по закону Фарадея через систему протекает один фарадей электричества, при превращении одного моля вещества — n фарадеев электричества, равное числу молей эквивалентов в *одном моле* вещества. Таким образом, максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества $A_{м.}$ равна

$$A_{м.} = nFE_{.}, \qquad \text{(VII.1)}$$

где $E_{.}$ — ЭДС гальванического элемента.

С другой стороны, максимальная полезная работа $A_{мр}$, которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции:

$$A_{мр} = -\Delta G \qquad \text{(VII.2)}$$

Так как $A_{мр} = A_{м.}$, то, *приравнивая правые части* уравнений (VII.1) и (VII.2), получаем

$$E_{.} = -(\Delta G/nF). \qquad \text{(VII.3)}$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать величину $E_{.}$ и наоборот. Уравнение (VII.3) показывает связь химической и электрической энергии. Энергия Гиббса реакции зависит от активностей a или парциальных давлений p реагентов и продуктов реакции. Например, *для реакции*

$$b\mathrm{B} + d\mathrm{D} \rightleftarrows l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$$

энергия Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равна

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT\ln \frac{a_{\mathrm{B}}^b a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{L}}^l a_{\mathrm{M}}^m} \qquad \text{(VII.4)}$$

где ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса реакции. Для газообразных реагентов и продуктов реакции в уравнении (VII.4) вместо активностей *подставляют парциальные давления* соответствующих веществ. Подставляя уравнение (VII.4) в уравнение (VII.3), получаем

$$E_{.} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln \frac{a_{\mathrm{B}}^b a_{\mathrm{D}}^d}{a_{\mathrm{L}}^l a_{\mathrm{M}}^m}. \qquad \text{(VII.5)}$$

При стандартных условиях, т. е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем

$$E_{.} = -(\Delta G^0/nF) = E_{.}^0, \qquad \text{(VII.6)}$$

где $E_{.}^0$ — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (VII.5) и (VII.6) получаем уравнение для ЭДС элемента

$$E_э = E^0_э + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^b_B a^d_D}{a^l_L a^m_M}. \qquad \text{(VII.7)}$$

Для газообразных веществ в уравнении (VII.7) активности заменяют парциальными давлениями соответствующих веществ. При активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, т. е. при $a_B = a_D = a_L = a_M = 1$, получаем $E_э = E^0_э$. Стандартной называется ЭДС элемента, если парциальные относительные давления исходных веществ и продуктов реакции равны единице* или активности исходных веществ и продуктов реакций равны единице. Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (VII.6), если известны значения стандартных энергий Гиббса реакции ΔG^0. Последние легко рассчитать, зная энергию Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ. В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля — Якоби:

$$E_э = E^0_э + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn} a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}}. \qquad \text{(VII.8)}$$

Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице ($a_{тв.фазы} = 1$). Поэтому уравнение (VII.8) упрощается:

$$E_э = E^0_э + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

Рассчитаем стандартную ЭДС элемента. Стандартная энергия Гиббса реакции элемента Даниэля — Якоби равна — 212,3 кДж/моль = —212,3 кВт · с/моль (см. справочник термодинамических величин). Стандартная ЭДС элемента Даниэля — Якоби при 298 К равна

$$E^0_э = -\frac{\Delta G^0}{2F} = -\frac{-212{,}3 \text{ кВт·с/моль}}{2 \cdot 96\,500 \text{ А·с/моль}} = 1{,}1 \text{ В}.$$

Измерение ЭДС гальванических элементов. Прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью обычного вольтметра можно получить значение напряжения U, которое не равно ЭДС элемента $E_э$, т. е. $U < E_э$.

Разница между ЭДС и напряжением обусловлена омическим падением напряжения внутри элемента при прохождении тока и другими эффектами. Поэтому измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом, при котором ток, протекающий через

* По старой терминологии за единицу давления принималась 1 атм. В СИ в качестве единицы давления используется паскаль, причем 1 атм = 101,3 кПа. Для того чтобы не пересчитывать все значения потенциалов и использовать СИ, введем относительное давление $\tilde{p} = p/101{,}3$. Как видно, относительное давление равно единице в случае, когда $p = 101{,}3$ кПа = 1 атм.

элемент, близок к нулю. Для этого к элементу подводят ЭДС с противоположным знаком от внешнего источника тока, значение которой можно регулировать тем или иным способом. В измерительную цепь включаются также гальванометр для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), ток в цепи равен нулю (стрелка гальванометра не отклоняется). Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС. Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое омическое сопротивление (высокоомный вольтметр). Вследствие высокого омического сопротивления вольтметра мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

§ VII.3. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов электродов:

$$E_r = \varphi_к - \varphi_а,$$

где $\varphi_к$ — потенциал положительного электрода (в элементе катод); $\varphi_а$ — потенциал отрицательного электрода (в элементе анод).

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, то относительный потенциал второго элемента будет равен ЭДС элемента. Таким образом, можно определить относительный потенциал любого электрода. В настоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы, которые используются при решении теоретических и практических задач.

Стандартный водородный электрод. В настоящее время за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод состоит из платинированной платины*, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101 кПа ($p = 1$), и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице (рис. VII.3). Водородный электрод относится к газовым электродам, т. е. электродам, в котором по крайней мере один из реагентов является газообразным. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, то газовые электроды содержат проводники 1-го рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (ионы его не

* Платинированную платину получают нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины (платиновой черни).

переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника 1-го рода для стандартного водородного электрода служит платина. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$. Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно считают за нуль потенциал стандартного водородного электрода, т. е. потенциал при $p_{H_2} = 1$ (101 кПа) и $a_{H^+} = 1$ моль/л.

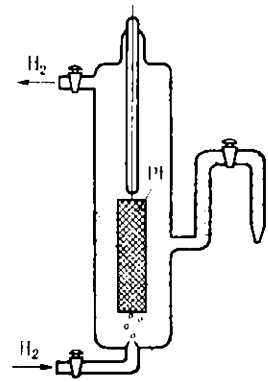


Рис. VII.3. Схема водородного электрода

Водородная шкала потенциалов. Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым — стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева — водородный электрод, справа — измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид

$$H_2, Pt \mid H^+ \parallel Zn^{2+} \mid Zn$$

а схема элемента для измерения потенциала медного электрода

$$H_2, Pt \mid H^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

ЭДС элемента равна разности потенциалов правого ($\varphi_п$) и левого ($\varphi_л$) электродов:

$$E_э = \varphi_п - \varphi_л . \qquad \text{(VII.9)}$$

А так как потенциал левого электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале **E** — это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод.

Обычно индексы «п» и «л» при обозначении потенциалов опускаются, и потенциалы записываются через φ с индексами исходных веществ и продуктов реакции, например $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}$ или $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}$.

Соответственно для водородно-цинкового элемента

$$H_2,\ Pt\,|\,H^+\,\|\,Zn^{2+}\,|\,Zn$$

ЭДС равна

$$E_э = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi_{H^+/H_2} = \mathbf{E}_{Zn^{2+}/Zn}.$$

Для медно-водородного элемента

$$H_2,\ Pt\,|\,H^+\,\|\,Cu^{2+}\,|\,Cu$$

ЭДС рассчитывают по уравнению

$$E_э = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{H^+/H_2} = \mathbf{E}_{Cu^{2+}/Cu}.$$

ЭДС элемента и соответственно потенциал по водородной шкале можно определить или экспериментально компенсационным методом, или термодинамически по известным значениям энергии Гиббса токообразующих реакций. Например, токообразующей реакцией в водородно-цинковом элементе будет

$$Zn + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + H_2$$

По термодинамическим данным можно найти энергию Гиббса этой реакции ΔG и по уравнению (VII.4) рассчитать ЭДС элемента.

Потенциалы металлических электродов. При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие $Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne^-$. При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называется равновесным потенциалом металла. Для его измерения нужен гальванический элемент

$$H_2,\ Pt|H^+\,\|Me^{n+}|Me$$

$$\tilde{p}_{H_2} = 1 \qquad a_{H^+} = 1$$

Токообразующей в этом элементе будет реакция

$$Me^{n+} + n/2\ H_2 \rightarrow Me + nH^+$$

Поскольку $\varphi_л = 0$, ЭДС элемента равна потенциалу электрода по водородной шкале $E_э = \mathbf{E}_{Me^{n+}/Me}$. Так как, по условию, $a_{H^+} = 1$, $\tilde{p}_{H_2} = 1$, то

$$\mathbf{E}_{Me^{n+}/Me} = \mathbf{E}^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \qquad \text{(VII.10)}$$

где $a_{Me^{n+}}$ — активность ионов металла.

Уравнение (VII.10) называется уравнением Нернста. Переходя из натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (VII.10) $T = 298$ К и соответствующие значения R и F, получаем

$$\mathbf{E}_{Me^{n+}/Me} = \mathbf{E}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($a \approx C$), в уравнении (VII.10) ак-

тивность можно заменить концентрацией. Величина $E^0_{Me^{n+}/Me}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода. Значение $E^0_{Me^{n+}/Me}$ можно получить при $a_{Me^{n+}} = 1$. Тогда $\lg a_{Me^{n+}} = 0$ и $E_{Me^{n+}/Me} = E^0_{Me^{n+}/Me}$, следовательно, стандартным потенциалом металлического электрода называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с активностью их, равной 1.

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в табл. VII.1, которая является одновременно и рядом стандартных электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру восстановительной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например, литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из табл. VII.1 видно, что к наиболее сильным окислителям принадлежат ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Металлический проводник не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые металлы, поэтому они чаще всего используются при создании газовых электродов.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примерах водородного и кислородного электродов. Равновесие на водородном электроде выражается уравнением $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2$. Уравнение для расчета потенциала водородного электрода можно вывести так же, как было выведено уравнение для расчета потенциала металлического электрода. Оно имеет вид для 298 К:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a^2_{H^+}}{\bar{p}_{H_2}}, \qquad \text{(VII.11)}$$

где a_{H^+} — активность ионов H^+ в электролите; $\bar{p}_{H_2}$ — относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}0295 \lg \bar{p}_{H_2} - 0{,}059\ pH.$$

Таблица VII.1. **Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов при 298 К**

Электродная реакция	E^0, В	Электродная реакция	E^0, В
$Li^+ + e \rightleftarrows Li$	−3,04	$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0,0
$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,92	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	+0,34
$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2,87	$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightleftarrows 4OH$	+0,401
$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	−2,71	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg$	+0,79
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2,36	$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	+0,80
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,66	$Pd^{2+} + 2e \rightleftarrows Pd$	+0,99
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,18	$Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$	+1,19
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,76	$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+1,36
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,44	$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au$	+1,50
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd$	−0,40	$2NO + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows N_2 + 2H_2O$	+1,68
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni$	−0,25	$Au^+ + e^- \rightleftarrows Au$	+1,69
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,14	$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	+2,84
$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0,13		

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и pH. Зависимость потенциала водородного электрода от pH раствора приведена на рис. VII.4.

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого металлическую пластину, например Pt, необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-):

$$O_2, Pt|OH$$

Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH$$

то выражение равновесного потенциала имеет вид для 298 К:

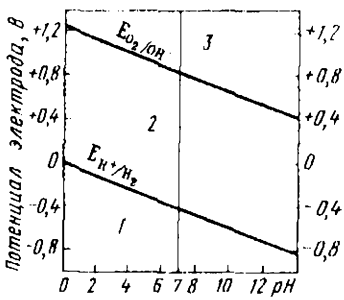


Рис. VII.4. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды при $p_{H_2} = 1$ (101 кПа) и $p_{O_2} = 1$ (101 кПа)

$$E_{O_2/OH} = E^0_{O_2/OH} + \frac{0{,}059}{4} \lg \frac{p_{O_2} a^2_{H_2O}}{a^4_{OH}}. \quad \text{(VII.12)}$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение $\frac{0{,}059}{4} \lg a^2_{H_2O}$ вводят в $E_{O_2/OH}$:

$$E_{O_2/OH} = E^0_{O_2/OH} + 0{,}0147 \lg \frac{p_{O_2}}{a^4_{OH}}. \quad \text{(VII.13)}$$

где $E^0_{O_2/OH}$ — стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В.

Подставляя в уравнение (VII.13) значение $a_{OH^-} = K_w/a_{H^+}$ (K_w — ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 К) и $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0{,}059\ pH. \qquad (VII.14)$$

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH (рис. VII.4). По уравнению (VII.14) можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давлении кислорода. Например, при pH 7,0 и давлении кислорода $\bar{p}_{O_2} = 0{,}21$, получим

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg (0{,}21) - 0{,}059 \cdot 7 = 0{,}80\ В.$$

§ VII.4. ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ (РЕДОКСИ-) ЭЛЕКТРОДОВ

Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К металлу в редокси-электродах предъявляются те же требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести систему $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$.

В общем виде равновесие на электроде для простых систем записывается уравнением $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$. А схема электрода соответственно может быть записана в форме

$$Pt|Ox, Red$$

где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{2{,}3\,RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (VII.15)$$

В более сложных редокси-процессах участвуют ионы OH^- или H^+; как и потенциалы кислородного и водородного электродов, редокси-потенциалы зависят от pH. Например, для системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} — восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{2{,}3RT}{5F} \lg \frac{a_{MnO_4^-}\, a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad (VII.15а)$$

Под знаком логарифма в уравнении (VII.15а) отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях (за исключением очень концентрированных растворов) остается постоянной и вводится в значение E^0. Подставляя числовые значения величин R и F в уравнение (VII.15а) и учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем для температуры 298 К

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0{,}012 \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} - 0{,}094\ pH.$$

Как видно, редокси-потенциал относительно мало зависит от активности ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется с изменением pH раствора. Значения стандартных потенциалов некоторых редокси-электродов приведены в табл. VII.2.

Таблица VII.2. **Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных электродов при 298 К**

Электродная реакция	E^0, В	Электродная реакция	E^0, В
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	−0,37	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	+0,15	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	+1,69
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightleftarrows H_2S + 4H_2O$	+0,30	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	+1,81
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	+2,01
$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77		
$HNO_3 + 9H^+ + 8e \rightleftarrows NH_4^+ + 2H_2O$	+0,92		
$2Hg^{+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,92		
$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,93		

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокси-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений. Как видно из табл. VII.2, наиболее сильными окислителями являются ионы $S_2O_8^{2-}$, Co^{3+}, MnO_4^-, диоксид свинца RbO_2. В соответствии с уравнением *Нернста окислительно-восстановительная способность систем* также зависит от активности окисленной и восстановительной форм вещества, а для реакций с участием ионов H^+ и OH^- и от pH. Например, окислительная способность ионов MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} растет с уменьшением pH.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов редокси-электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. Например, реакция

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

при $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Sn^{2+}} = 1$ пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что электрод Fe^{3+}/Fe^{2+} является катодом, т. е. электродом-окислителем:

$$E^0_э = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}62 \text{ В}.$$

§ VII.5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Поляризация и перенапряжение. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:

$$\Delta E = E_i - E_p, \qquad \text{(VII.16)}$$

где ΔE — поляризация; E_i — потенциал электрода при прохождении тока; E_p — равновесный потенциал.

Термин «поляризация» употребляется не только для обозначения величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала при прохождении тока. Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации $\Delta E_к$ и $\Delta E_а$. Измерение потенциала при прохождении тока также называется «перенапряжением». Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что ток пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т. е. скорости электрохимической реакции. Поэтому значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение тока I к площади электрода называют плотностью тока i:

$$i = I/S.$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. На рис. VII.5 представлены поляризационные кривые двух электродов (*1*, *2*). Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p. Так, при некоторой плотности тока i_x поляризация первого электрода равна ΔE_{i1}, а второго электрода — ΔE_{i2}. При одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше,

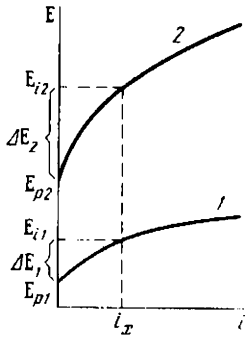


Рис. VII.5. Поляризационные кривые двух электродов

чем первого. Из кривых видно также, что для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Таким образом, скорость электрохимической реакции может быть увеличена повышением поляризации; или поляризация одного и того же электрода тем выше, чем больше плотность тока.

Скорость и механизм протекания электрохимических реакций изучает электрохимическая кинетика, или кинетика электродных процессов. Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция, которая может включать в себя и химические реакции; в) отвод продуктов реакции от электрода. Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и соответственно поляризация была бы равна нулю. Однако все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т. е. поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Соответственно в зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация.

Концентрационная поляризация. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода. Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах концентрации ионов), то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_S и в объеме раствора a_V:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln\frac{a_S}{a_V} \approx \frac{RT}{nF} \ln\frac{C_S}{C_V}. \qquad \text{(VII.17)}$$

С увеличением плотности тока растет разность между активностями (концентрациями) в приэлектродном слое и в объеме раствора и соответственно возрастает концентрационная поляризация:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right), \qquad \text{(VII.18)}$$

где $i_{\text{пр}}$ — предельная плотность тока;

$$i_{пр} = nFC_V D/\delta. \qquad \text{(VII.19)}$$

C_V — концентрация реагента в объеме раствора; D — коэффициент диффузии реагента; δ — толщина диффузионного слоя.

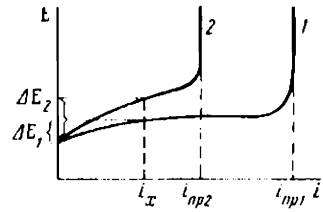


Рис. VII.6. Кривые потенциал – плотность тока при концентрационной поляризации при перемешивании (*1*) и без перемешивания (*2*) раствора

Как видно из уравнений (VII.18) и (VII.19), концентрационная поляризация снижается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента и уменьшением толщины диффузионного слоя. Диффузионным слоем называется тонкий слой около поверхности электрода, в котором не происходит перемешивания жидкости (отсутствует конвекция) и соответственно молекулы переносятся лишь путем диффузии. Толщина этого слоя, а также концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора. На рис. VII.6 приведены типичные кривые зависимости потенциал — плотность тока для концентрационной поляризации, на которых видно, что перемешивание влияет на предельный ток и концентрационную поляризацию.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением). Крупный вклад в разработку теории замедленности электрохимической стадии разряда (теории замедленного разряда) внес советский ученый А. Н. Фрумкин. Замедленность электрохимических стадий объясняется существенной перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Как и при химической реакции, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации.

Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. При повышении температуры растет доля активных молекул, при применении катализатора снижается энергия активации. Энергия активации электрохимической реакции может быь также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т. е. при поляризации. А так как при уменьшении энергии активации растет скорость реакции, то увеличение поляризации приводит к ускорению электрохимической реакции, т. е. к повышению плотности тока. И чем больше энергия активации процесса, т. е. чем медленнее процесс протекает в прямом и обратном направлениях при равновесии, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, выражаемой через плотность тока. Связь между электрохимическим

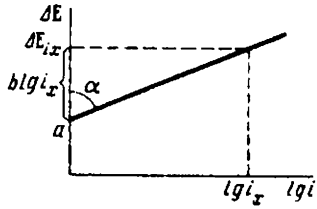


Рис. VII.7. Зависимость электрохимической поляризации электрода от lg i

перенапряжением $\Delta E_{эл}$ и плотностью тока выражается уравнением Тафеля, которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

$$\Delta E_{эл} = \pm(a + b \lg i). \qquad \text{(VII.20)}$$

Знак «+» относят к анодному перенапряжению, а знак «—» — к катодному. Константа b зависит от природы реакции и температуры и при 298 К обычно имеет значение 0,03—0,15 (чаще всего 0,10—0,12). Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Как видно из уравнения (VII.20), $a = \Delta E_{эл}$ при $i = 1$. Константы a и b определяют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис. VII.7). Кривая $\Delta E_{эл} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат ($\lg i = 0$) значение a, а тангенс угла наклона прямой α равен константе b. В табл. VII.3 приведены значения a и b для реакции катодного выделения водорода на различных металлах. Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение — на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные.

Таблица VII.3. **Константы в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода на металлах при 298 К**

Металл	Кислые растворы		Щелочные растворы		Металл	Кислые растворы		Щелочные растворы	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Так как плотность тока при одном и том же токе снижается с увеличением поверхности электрода, то перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

Общие понятия. Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая электролизером, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия*. В расплаве хлорида натрия имеются ионы Na^+ и Cl^-. Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:

а) восстановление ионов Na^+ до металлического натрия (катодный процесс) на отрицательном электроде, т. е. электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$;

б) окисление ионов Cl^- до газообразного хлора (анодный процесс) на положительном электроде, с которого электроны идут во внешнюю цепь: $Cl^- - e^- \rightarrow {}^1/_2Cl_2$. Суммарная реакция

$$NaCl \rightarrow Na + {}^1/_2Cl_2$$

Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т. е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным (рис. VII.8). Поэтому разность потенциалов электродов при прохождении тока $E_i = \mathbf{E}_{i\,a} - \mathbf{E}_{i\,к}$ при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов электродов $E = \mathbf{E}_{р\,а} - \mathbf{E}_{р\,к}$.

Напряжение электролизера слагается из разности равновесных потенциалов $E_э$ (ЭДС), поляризации анода и катода ΔE и омического падения напряжения в проводниках 1-го и 2-го рода $I(r_1 + r_2)$:

$$U = E_э + \Delta E + I(r_1 + r_2), \qquad \text{(VII.21)}$$

где $\Delta E = \Delta E_к + \Delta \mathbf{E}_а$.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением тока возрастает вследствие поляризации и омических потерь. Увеличение напряжения по сравнению с ЭДС приводит к пере-

* Для снижения температуры плавления электролита и растворимости натрия в расплаве в электролит вводят хлорид кальция или хлорид калия и фторид натрия.

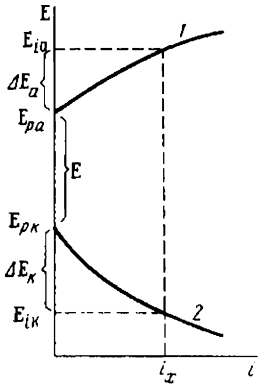


Рис. VII.8. Поляризация электродов при электролизе:
1 — поляризация анода; *2* — поляризация катода

расходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Из уравнения (VII.21) видно, что напряжение может быть снижено уменьшением сопротивления электродов и электролита, а также поляризации электродов. Внутреннее сопротивление электролизера, можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением тока и применением электродов-катализаторов. Иногда поляризация при электролизе играет положительную роль.

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном примере электролиза расплава NaCl в электролите находились лишь один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза была простая. Однако часто в электролите присутствуют несколько видов катионов и анионов. Например, в водных растворах солей кроме анионов и катионов соли всегда имеются ионы H^+ и OH^-:

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

При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность. Так как на катоде идет реакция восстановления, т. е. прием электронов окислителем, то в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители. На катоде прежде всего протекает реакция с наиболее положительным потенциалом.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы:

а) ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и других, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. VII.1) выше (левее) алюминия. В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Металлы могут быть получены лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы H^+ отсутствуют;

б) окислители, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, платиновых металлов, а также кислород, галогены (см. табл. VII.1), диоксид свинца и др. (табл. VII.2). При наличии этих веществ в растворе или у электрода они разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^{+} не происходит;

в) ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом (см. табл. VII.1). При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности выделения металлов на катоде. Однако следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активности ионов H^{+}, равной 1, т. е. pH 0. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее (см. рис. VII.4). Например, при pH 5,0, $p_{H_2} = 1$ и 25 °С $E_{H^+/H_2} = -0{,}059$ pH $= -0{,}295$ В. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. Как видно, при pH 5,0 потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Во-вторых, выделение водорода на катоде происходит с более высоким перенапряжением (см. табл. VII.3) по сравнению с перенапряжением разряда многих металлов.

Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла. Как видно из рис. VII.9, равновесный потенциал цинкового электрода отрицательнее потенциала водородного электрода, при малых плотностях тока на катоде выделяется лишь один водород. Но водородное перенапряжение электрода больше, чем перенапряжение цинкового электрода, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться на электроде и цинк. При потенциале E_1 плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале E_2 $i_{Zn} \gg i_{H_2}$, т. е. на электроде выделяется в основном цинк.

При электролизе часть количества электричества расходуется на выделение водорода, часть — на выделение цинка. Доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} \cdot 100,$$

где B_j — выход по току j-го веще-

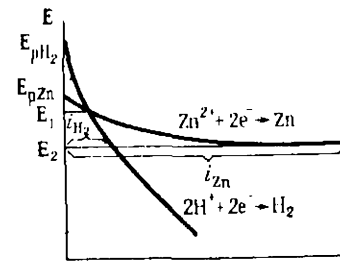


Рис. VII.9. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

ства; Q_j — количество электричества, израсходованное на превращение j-го вещества; Q — общее количество электричества, прошедшее через электрод.

Из рис. VII.9 следует, что выход по току цинка растет с увеличением катодной поляризации. Для данного примера высокое водородное перенапряжение — явление положительное. Благодаря этому из водных растворов удается выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель и другие металлы. На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т. е. отдача электронов восстановителем, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители — вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов: а) растворение металла

$$Me - ne \rightarrow Me^{n+}$$

б) окисление ионов OH^-

$$2OH^- - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O$$

в) окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода,

$$Red - ne \rightarrow Ox$$

где Ox и Red — окисленная и восстановленная форма вещества соответственно.

Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают также другие процессы, например разряд ионов OH^-. В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы. Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, имеет более положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов, а также графит. Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например никель и железо в щелочном растворе, свинец в H_2SO_4, титан, тантал, нержавеющая сталь. *Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев называется пассивностью металла.*

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде может окисляться или ион OH^-, или другие ионы, или недиссоци-

ированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Как видно из рис. VII.9, потенциал кислородного электрода в широкой области pH отрицательнее потенциалов галоидных ионов (за исключением иона I^-). Однако при наличии в растворе ионов галогенов вследствие высокой поляризации реакции выделения кислорода в первую очередь на аноде выделяется иод, затем бром. При наличии ионов Cl^- в растворе при малых плотностях тока идет выделение кислорода, при высоких плотностях тока наряду с этой реакцией идет также окисление ионов Cl^- и выделение Cl_2. Фтор из-за положительного значения потенциала не может быть выделен из водных растворов на аноде, его получают электролизом расплавленных фторидов. На аноде не окисляются также ионы SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-, поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода*.

Рассмотрим электролиз с нерастворимым анодом водных растворов нескольких солей:

а) раствор Na_2SO_4 при $a_{Na^+} = 1$ моль/л и $a_{SO_4^{2-}} = 1$ моль/л. В растворе Na_2SO_4 имеются ионы Na^+, SO_4^{2-}, H^+ и OH^-:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}; \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В нейтральной среде (pH 7,0) потенциал водородного электрода при $p_{H_2} = 1$ и 25 °С равен

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}059\ pH = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}413\ В.$$

Так как $E^0_{Na^+/Na} = -2{,}7\ В \ll E_{H^+/H_2}$, то на катоде будет выделяться водород, на аноде — кислород. При электролизе раствора Na_2SO_4 протекают реакции по уравнениям:

на катоде $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

на аноде $H_2O - 2e^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$

в растворе $2H^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O$

Суммарной является реакция разложения воды:

$$H_2O = H_2 + {}^1/_2O_2$$

б) раствор NaCl при $a_{Na^+} = 1$ моль/л и $a_{Cl^-} = 1$ моль/л. В растворе NaCl имеются ионы Na^+, Cl^-, H^+ и OH^-:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-; \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

На катоде будет выделяться водород. На аноде возможны две реакции по уравнениям:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2; \quad H_2O - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$$

При $a_{Cl^-} = 1{,}0$ моль/л $E_{Cl_2/Cl^-} = +1{,}356$ В.

---

* Ионы SO_4^{2-} могут окисляться до $S_2O_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале (табл. VII.2), который обычно не достигается.

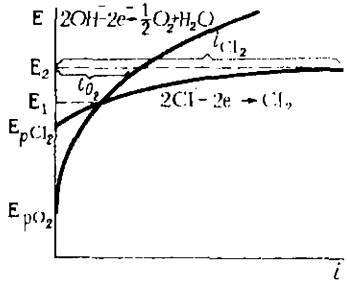


Рис. VII.10. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

В нейтральном растворе равновесный потенциал кислородного электрода при $p_{O_2} = 1$, согласно уравнению (VII.12), равен

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 - 0{,}059pH = +0{,}817 \text{ В}.$$

Как видно, равновесный потенциал кислородного электрода отрицательнее равновесного потенциала хлорного электрода. *Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора* (рис. VII.10), *поэтому при малых плотностях тока* выделяется лишь кислород, при потенциале E_1 токи на выделение хлора и кислорода сравниваются, а при потенциале E_2 (высокая плотность тока) выделяется в основном хлор. Таким образом, при электролизе раствора NaCl на катоде выделяется водород, а на аноде — хлор, т. е. наряду с электролизом воды идет процесс

$$2H^+ + 2OH^- + 2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2Na^+ + 2OH^- + Cl_2$$

Кроме водорода, хлора (а также кислорода при электролизе воды) в результате реакций получают щелочь NaOH. При высоких плотностях тока электролиз воды практически не происходит.

Применение электролиза. Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы он ни применялся.

В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях.

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды. На катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают при физической и химической обработке руд. Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, золота, серебра, свинца, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, выпадают из анода в виде шлама.

На катоде в первую очередь выделяется металл, имеющий наиболее положительный потенциал. Так как потенциалы меди, серебра, свинца и олова положительнее, чем потенциалы других металлов (примесей), то каждый из этих металлов в первую очередь выделяется на катоде, а примеси остаются в растворе. При малой концентрации примесей их потенциалы в соответствии с уравнением Нернста сдвигаются в сторону отрицательных зна-

чений, что способствует преимущественному выделению на катоде основного металла. Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия). При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом — или металл покрытия, или нерастворимый электрод. На катоде происходит выделение металла покрытия: $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$.

Электролиз в химической промышленности используется для получения многих ценных продуктов: водорода и кислорода из воды (для снижения омических потерь электролиз ведут в растворе NaOH), хлора и щелочи из раствора NaCl, фтора из расплава смеси NaF и HF, окислителей: пероксида водорода, перманганата калия, хлоратов, гипохлорита, хроматов и т. п., некоторых органических веществ, например анилина из нитробензола.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция по уравнению

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

Стандартный потенциал равен 1,45 В. Активность иона Pb^{2+} равна 0,1 pH10, $T = 298$ К.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяют по уравнению

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{2{,}3\,RT}{2F} \lg \frac{a_{PbO_2} a^4_{H^+}}{a_{Pb^{2+}} a^2_{H_2O}}$$

Активности веществ в твердом виде и активность воды принимаются постоянными и входят в значение E^0, поэтому уравнение для определения потенциала упрощается:

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{2{,}3RT}{2F} \lg \frac{a^4_{H^+}}{a_{Pb^{2+}}}$$

Подставляя числовые значения R, T и F и преобразуя уравнение, получаем

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{4 \cdot 0{,}059}{2} \lg a_{H^+} - \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Pb^{2+}}.$$

Так как $\lg a_{H^+} = -\,pH$, то уравнение приобретает вид

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E_{PbO_2/Pb^{2+}} - 0{,}118pH - 0{,}0295 \lg a_{Pb^{2+}}.$$

Подставим данные из условия задачи

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1{,}45 - 0{,}118 \cdot 10 - 0{,}0295 \lg 10^{-1} = 1{,}45 - 1{,}18 + 0{,}0295 = +0{,}30 \text{ В}.$$

Пример 2. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором при 298 К протекает реакция по уравнению $H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows H_2O$(ж).

Решение. Стандартная ЭДС элемента E^0 определяется по уравнению $E^0_{298} = -\Delta G^0_{298}/nF$, где nF — количество электричества, которое теоретически можно получить при электрохимическом превращении одного моля вещества; F — постоянная Фарадея; $F = 96\,500$ Кл/моль $= 96\,500$ Дж/(В·моль); ΔG^0_{298} — стандартная энергия Гиббса реакции, равная

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{\text{обр } H_2O} - \frac{1}{2} G^0_{\text{обр } O_2} - G^0_{\text{обр } H_2}.$$

Из табл. IV.3 находим значения $\Delta G^0_{\text{обр. } H_2O}$ (−237,4 Дж/моль); стандартные энергии Гиббса образования H_2 и O_2 равны 0. Тогда

$$\Delta G^0 = -237{,}4 - 0 - 0 = -237{,}4 \text{ кДж/моль}.$$

В соответствии с законом Фарадея при окислении 1 моль H_2 через электрод протекает два фарадея электричества (96500·2 Кл), следовательно,

$$E^0_{298} = \frac{-237{,}4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{2 \cdot 96{,}5 \cdot 10^3 \text{ Дж/(моль·В)}} = 1{,}23 \text{ В}.$$

Пример 3. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие $Zn + 2Ag^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Ag$, $a_{Zn^{2+}} = 0{,}01$ моль/л, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

Р е ш е н и е. ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов. На основании табл. VII.1 можно заключить, что положительным в элементе будет серебряный электрод, а отрицательным — цинковый. Реакции на электродах можно представить в виде:

на катоде $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag^+$

на аноде $Zn - 2e^- \rightleftarrows Zn^{2+}$

Потенциалы металлических электродов по уравнению Нернста равны

$$\mathbf{E}_{Me^{n+}/Me} = \mathbf{E}^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{2{,}3\,RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Подставляя в уравнение значение E^0 (табл. VII.1), n, T и F, получаем

$$\mathbf{E}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-2} = -0{,}82 \text{ В},$$

$$\mathbf{E}_{Ag^+/Ag} = +0{,}80 + \frac{0{,}059}{1} \lg 10^{-3} = +0{,}62 \text{ В}.$$

$$E_э = \mathbf{E}_{Ag^+/Ag} - \mathbf{E}_{Zn^{2+}/Zn} = 1{,}44 \text{ В}.$$

Пример 4. Напишите уравнения электродных процессов, суммарную реакцию в элементе и рассчитайте при 298 К ЭДС элемента, один из электродов которого кислородный со стандартным давлением кислорода и pH 4, а второй — цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

Р е ш е н и е. Уравнение реакции, протекающей на кислородном электроде в *кислой* среде (pH 4), можно записать в виде

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O, \quad E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23 \text{ В}.$$

Потенциал кислородного электрода равен

$$\mathbf{E}_{O_2/H_2O} = \mathbf{E}^0_{O_2/H_2O} + \frac{2{,}3\,RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2}}{a^4_{H^+}} = \mathbf{E}^0_{O_2/H_2O} + \frac{2{,}3RT}{4F} \lg f_{O_2} - 0{,}059\text{pH}.$$

Подставляя в уравнение данные из условия задачи, получаем

$$\mathbf{E}_{O_2/H_2O} = 1{,}23 + \frac{0{,}059}{4} \lg 1 - 0{,}059 \cdot 4 = 0{,}99 \text{ В}.$$

Уравнение реакции, протекающей на цинковом электроде: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$. Потенциал цинкового электрода по уравнению Нернста равен

$$\mathbf{E}_{Zn^{2+}/Zn} = \mathbf{E}^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{2{,}3\,RT}{2F} \lg a_{Zn^{2+}} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-4} = -0{,}88 \text{ В}.$$

Следовательно, цинковый электрод будет анодом, а кислородный катодом. Суммарная реакция в элементе описывается уравнением

$$O_2 + 2Zn + 4H^+ \rightleftarrows 2Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$E_э = \mathbf{E}_{O_2/H_2O} - \mathbf{E}_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}99 - (-0{,}88) = 1{,}87 \text{ В}.$$

Пример 5. Определите массу цинка, которая выделится на катоде при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 50 %.

Р е ш е н и е. Согласно закону Фарадея,

$$m = M_э It/96\,500,$$

где m — масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $M_э$ — масса моля эквивалентов вещества; I — ток; t — продолжительность электролиза. Масса моля эквивалентов цинка в $ZnSO_4$ равна 65,38:2 = 32,69 г. Подставив в уравнение закона Фарадея числовые значения $M_э$ (Zn), I и t (3600 с), определим массу цинка, который должен выделиться:

$$m_{Zn} = 32{,}69 \cdot 26{,}8 \cdot 3600/96\,500 = 32{,}69 \text{ г}.$$

Так как выход по току цинка составляет 50 %, то практически на катоде выделится цинка $m_{пр} = 32{,}69 \cdot 50/100 = 16{,}345$ г.

Пример 6. Рассчитайте ток при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при н.у.

Р е ш е н и е. Согласно закону Фарадея, имеем

$$I = m \cdot 96\,500/(M_э t).$$

Так как количество водорода дано в объемных единицах, то отношение $m/M_э$ заменяем отношением $V_{H_2}/V_{м.экв.H_2}$, где V_{H_2} — объем водорода, л; $V_{м.экв.H_2}$ — объем моля эквивалентов водорода, л. Тогда $I = V_{H_2}\,96{,}500/V_{м.экв.H_2}$. Объем моля эквивалентов водорода (н.у.) равен половине моля молекул водорода $V_{м.экв.H_2} = 22{,}4/2 = 11{,}2$ л. Подставив в приведенную формулу числовые значения, получим

$$I = 1{,}4 \cdot 96\,500/(11 \cdot 6025) = 2\text{А}.$$

Пример 7. Сколько граммов едкого кали образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4, если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при н.у.?

Р е ш е н и е. Объем моля эквивалентов кислорода (н.у.) равен 22,4/4 = = 5,6 л. Следовательно, 11,2 л кислорода составляет 2 моль эквивалентов. Столько же, т. е. 2 моль эквивалентов KOH, образовалось у катода или $56{,}11 \cdot 2 = 112{,}22$ г (56,11 г — масса 1 моль эквивалентов KOH).

Пример 8. Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата цинка: а) с графитовым анодом; б) с цинковым анодом? Как изменится количество цинка в растворе в обоих случаях, если через раствор пропускать ток силой 26,8 А в течение 1 ч? Выход по току цинка на катоде 50 %, на аноде 100 %.

Р е ш е н и е. В водном растворе сульфата цинка протекают реакции диссоциации по уравнениям:

$$ZnSO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}\ ;\ H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

На катоде могут протекать реакции:

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn\ ;\ E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ В};$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\ ;\ E^0_{H^+/H_2} = 0{,}0 \text{ В}.$$

Стандартный потенциал цинкового электрода отрицательнее стандартного потенциала водородного электрода, поэтому можно ожидать выделения водорода на катоде. Однако в нейтральном растворе потенциал водородного электрода отрицательнее стандартного и равен −0,414 В. Кроме того, поляризация водородного электрода больше, чем поляризация цинкового электрода, поэтому происходит одновременное выделение водорода и цинка. На выделение цинка и водорода тратится по 50 % электричества. На цинковом аноде происходит только растворение цинка $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$, так как потенциал выделения кис-

лорода из ионов OH^-: $4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ в нейтральной среде ($E^0_{O_2/OH^-} = +0{,}814$ В) положительнее потенциала цинкового электрода.

На графитовом аноде будет выделяться кислород, так как ион SO_4^{2-} в этих условиях не окисляется. Таким образом, в электролизере с цинковым анодом *на катоде осаждается* цинк и выделяется водород, а на аноде растворяется цинк. В электролизере с графитовым электродом на катоде осаждается цинк и выделяется водород; на аноде выделяется кислород.

По закону Фарадея при пропускании 26,8 А·ч электричества ($1F$) на электродах испытывает превращение 1 моль эквивалентов вещества. *Так как выход* цинка на катоде составляет 50 %, то на нем выделится 0,5 моль эквивалентов цинка и количество цинка в электролите уменьшится также на 0,5 моль эквивалентов. *Если анод графитовый*, то цинк в раствор не поступает и в процессе электролиза количество цинка в растворе уменьшится на 0,5 моль эквивалентов. Если анод цинковый, то при прохождении через него 26,8 А·ч электричества ($1F$) при 100 %-ном выходе по току растворяется 1 моль эквивалентов цинка. Так как в раствор переходит 1 моль эквивалентов, *а осаждается на катоде* 0,5 моль эквивалентов цинка, то суммарное увеличение количества цинка в растворе равно 0,5 моль эквивалентов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Окислительно-восстановительные реакции выражаются ионными уравнениями:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Br^- \rightarrow 3Br_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$2Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2Fe^{2+} + S$$

Составьте молекулярные уравнения. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какой ион окисляется, какой восстанавливается.

2. Реакции протекают по схемам:

$$P + HIO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HI$$

$$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

3. Какие из реакций, протекающих по схемам:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4\ (конц) \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2 + KOH$$

являются окислительно-восстановительными. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель.

4. По степени окисления фосфора в соединениях PH_3, H_3PO_4, H_3PO_3 определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

$$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$$

5. Реакции протекают по схемам:

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

6. Укажите, какой процесс — окисление или восстановление — происходит

при следующих превращениях: $Mn^{6+} \rightarrow Mn^{2+}$; $Cl^{5+} \rightarrow Cl^-$; $N^{3-} \rightarrow N^{5+}$. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме

$$Cu_2O + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

7. Реакции протекают по схемам:

$$HNO_3 + Ca \rightarrow NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$$

$$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

8. Исходя из степени окисления хрома, иода и серы в соединениях $K_2Cr_2O_7$, KI, H_2SO_4, определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакций, протекающей по схеме

$$Na_2CrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2PbO_2 + H_2O$$

9. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

10. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$KClO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow KCl + Na_2SO_4$$

$$KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

11. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$P + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

$$H_3AsO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

12. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$$

$$FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

13. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$HNO_3 + Zn \rightarrow N_2O + Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

$$FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

14. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$K_2Cr_2O_7 + HBr \rightarrow Br_2 + CrBr_3 + KBr + H_2O$$

$$Au + HNO_3 + HCl \rightarrow AuCl_3 + NO + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

15. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и $KMnO_4$; б) HNO_2 и HI; в) HCl и H_2Se? Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

$$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

16. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$HBr + CrO_3 \rightarrow Br_2 + CrBr_3 + H_2O$$

$$Cd + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество *окисляется, какое восстанавливается*.

17. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$I_2 + NaOH \rightarrow NaOI + NaI + H_2O$$

$$MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции, какое вещество является окислителем, какое восстановителем, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

18. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$H_2SO_3 + HClO_3 \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

19. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:

$$I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$$

$$FeCO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

20. Какие из реакций, протекающих по схемам:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

являются окислительно-восстановительными?

Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель.

21. Напишите уравнение Нернста для реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Укажите уравнение зависимости потенциала данной электродной реакции от pH и рассчитайте его значение при pH 2, $T = 298$ K и активностях ионов Cr^{3+} и $Cr_2O_7^{2-}$ равных 1 (см. табл. VII.2). *Ответ:* +1,06 В.

22. Напишите уравнение равновесного электродного потенциала реакции

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$

Приведите уравнение зависимости потенциала этой реакции от pH раствора и рассчитайте его значение при pH 8,0 $T = 298$ K и активностях ионов Cl^- и ClO_3^- равных 1 (см. табл. VII.2), если $E^0_{ClO_3^-/Cl^-} = 1{,}45$ В. *Ответ:* 0,98 В.

23. Напишите уравнение Нернста для реакции

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

Приведите уравнение зависимости потенциала этой реакции от pH раствора и рассчитайте его значение при pH 10, $T = 298$ K и активностях ионов NO_3^- и молекул HNO_2 равных 1 (см. табл. VII.2). *Ответ:* 0,05 В.

24. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$$

Стандартный потенциал электрода равен +1,45 В, активности ионов ClO_3^- и Cl^- 0,1; pH 5; $T = 298$ К. *Ответ:* +1,15 В.

25. Определите равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Стандартный потенциал равен +1,51 В; активности ионов Mn^{2+} и MnO_4^- 1; pH 10; $T = 298$ К. *Ответ:* +0,57 В.

26. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Стандартный потенциал равен +1,51 В, активности ионов Mn^{2+} и MnO_4^- 1; pH 5; T 298 К. *Ответ:* +1,04 В.

27. Вычислите равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$$

Стандартный потенциал равен 1,45 В, активности ионов Cl^- и ClO_3^- 1; pH 10; $T = 298$ К. *Ответ:* +0,86 В.

28. Определите равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Стандартный потенциал равен +1,33 В, активности ионов Cr^{3+} и $Cr_2O_7^{2-}$ 1; pH 5; $T = 298$ К. *Ответ:* +0,64 В.

29. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Стандартный потенциал равен +1,33 В, активности ионов Cr^{3+} и $Cr_2O_7^{2-}$ 1; pH 10; $T = 298$ К. *Ответ:* 0,05 В.

30. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

Стандартный потенциал электрода равен 1,45 В, активность ионов Pb^{2+} 1; pH 3; $T = 298$ К. *Ответ:* +1,1 В.

31. Определите стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:

$$Fe + Cu^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Cu$$

$\Delta G^0_{обр.Cu^{2+}} = +66{,}2$ кДж/моль; $\Delta G^0_{обр.Fe^{2+}} = -84{,}8$ кДж/моль. *Ответ:* $E^0_э = 0{,}78$ В.

32. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl\ (г)$$

$\Delta G^0_{обр.HCl\ (г)} = -94{,}86$ кДж/моль. *Ответ:* $E^0_э = 0{,}98$ В.

33. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:

$$Cu + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows CuO$$

$\Delta G^0_{обр.CuO}$ 129,46 кДж/моль. *Ответ:* $E^0_э = 0{,}67$ В.

34. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:

$$2Na + H_2O\ (г) + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows 2NaOH\ (к)$$

$\Delta G^0_{обр\,H_2O\ (г)} = -228{,}76$ кДж/моль; $\Delta G^0_{обр.\,NaOH} = -380{,}46$ кДж/моль. *Ответ:* $E^0_э = 2{,}76$ В.

35. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:

$$Zn + 2Ag^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Ag$$

$\Delta G^0_{обр\,Zn^{2+}} = -146{,}5$ кДж/моль; $\Delta G^0_{обр\,Ag^+} = +77{,}2$ кДж/моль. *Ответ:* $E^0_э = 1{,}56$ В.

36. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие

$$Zn + Sn^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Sn$$

при $a_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л, $a_{Sn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Напишите уравнение электродных реакций. *Ответ:* $E_э = 0{,}68$ В.

37. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие

$$Cd + Cu^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + Cu$$

при $a_{Cd^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $a_{Cu^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л. *Ответ:* $E_э = 0{,}86$ В.

38. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие

$$Fe + 2Ag^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + 2Ag$$

при $a_{Fe^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $a_{Ag^+} = 10^{-4}$ моль/л. *Ответ:* 1,12 В.

39. *Составьте схему элемента при* $a_{Ag^+} = 10^{-1}$ моль/л у одного электрода и $a_{Ag^+} = 10^{-4}$ моль/л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой — катодом. Рассчитайте ЭДС элемента. *Ответ:* $E_э = 0{,}18$ В.

40. Составьте схему элемента при $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л у одного электрода и $a_{Zn^{2+}} = 10^{-5}$ у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой — катодом. *Рассчитайте ЭДС элемента. Ответ:* $E_э = 0{,}12$ В.

41. Как устроен стандартный водородный электрод? От каких факторов зависит потенциал водородного электрода? Рассчитайте потенциал водородного электрода при pH 5 и $\tilde{p}_{H_2} = 1$. *Ответ:* $E_{H^+/H_2} = -0{,}295$ В.

42. Рассчитайте потенциалы кислородного электрода при стандартном давлении кислорода, pH 5 и pH 10. *Ответ:* **E** = +0,93 В, **E** = 0,64 В.

43. Рассчитайте потенциал хлорного электрода при стандартном давлении хлора и активности ионов хлора, равной 10^{-3} моль/л (см. табл. VII.1). *Ответ:* $E = 1{,}54$ В.

44. Определите активность ионов Cu^{2+} в растворе, в котором установилось равновесие

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

если при 298 К ЭДС элемента равна 1,16 В и $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. *Ответ:* $a_{Cu^{2+}} = 1{,}0$ моль/л.

45. Потенциал кадмиевого электрода при 298 К в растворе его соли равен 0,52 В. Рассчитайте активность ионов Cd^{2+}. *Ответ:* $a_{Cd^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

46. *При какой активности ионов* Pb^{2+} *равновесный потенциал* свинцового электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу никелевого электрода? *Ответ:* $a_{Pb^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

47. При какой активности ионов Fe^{2+} равновесный потенциал железного электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода? *Ответ:* $a_{Fe^{2+}} = 1{,}3 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

48. Рассчитайте потенциал электрода, на котором при 298 К установилось равновесие $Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$ при $p_{Cl_2} = 10$ и $a_{Cl^-} = 10^{-2}$ моль/л. *Ответ:* **E** = 1,51 В.

49. Рассчитайте потенциал электрода, на котором установилось равновесие $F + 2e \rightleftarrows 2F^-$ при стандартном давлении, $T = 298$ К и активности ионов фтора, равной 10^{-3} моль/л (см. табл. VII.1). *Ответ:* **E** = 3,02 В.

50. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом — катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС каждого элемента.

51. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, один из электродов которого стандартный хлорный, а второй — цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К. *Ответ:* $E_э = 2{,}18$ В.

52. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод — кадмиевый с $a_{Cd^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а второй — кислородный при стандартном давлении O_2 и pH 1. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К. *Ответ:* $E_э = 1{,}63$ В.

53. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л, а второй — водородный при стандартном давлении водорода и pH 2. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К. *Ответ:* $E_э = 0{,}70$ В.

54. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод кадмиевый с $a_{Cd^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л, а второй — хлорный со стандартным давлением хлора и $a_{Cl^-} = 0{,}1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента для 298 К. *Ответ:* $E_э = 1{,}94$ В.

55. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, один из электродов которого Fe^{3+}/Fe^{2+}, а второй Cr^{3+}/Cr^{2+}, при активностях всех ионов, равных 0,1 моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. *Ответ:* $E_э = 1{,}18$ В.

56. Что такое катодный и анодный процессы? Приведите примеры. Составьте схему гальванического элемента на основе предложенных вами процессов.

57. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций (при $T = 298$ К) и элемента, у которого один из электродов цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а второй — хлорный со стандартным давлением хлора и $a_{Cl^-} = 10^{-1}$ моль/л (см. табл. VII.1). Рассчитайте ЭДС этого элемента. *Ответ:* $E_э = 2{,}24$ В.

58. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций элемента, у которого один из электродов литиевый с $a_{Li^+} = 10^{-1}$ моль/л, а второй водородный со стандартным давлением водорода и pH 10 (см. табл. VII.1). Рассчитайте ЭДС этого элемента. *Ответ:* $E_э = 2{,}51$ В.

59. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из серебряной и свинцовой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $a_{Ag^+} = a_{Pb^{2+}} = 1{,}0$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если активности ионов уменьшатся в 10 раз? *Ответ:* $E_э = 0{,}93$ В; на 0,0295 В.

60. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из медной и кадмиевой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $a_{Cd^{2+}} = a_{Cu^{2+}} = 0{,}1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если активность ионов возрастет в 10 раз? *Ответ:* $E_э = 0{,}74$ В, ЭДС не изменится.

61. При пропускании тока 2 А в течение 1 ч 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделился металл массой 2,94 г. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100 %, и что это за металл? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах. *Ответ:* 63,54 г.

62. Через раствор сульфата кадмия пропущено 25 А·ч электричества. При этом на катоде выделился кадмий массой 42,5 г. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, рассчитайте выход по току кадмия. *Ответ* 80,5 %.

63. Через раствор сульфата металла (II) пропустили 40 Кл электричества. При этом на катоде выделился металл массой 0,196 г. Выход металла по току на катоде 80 %. Определите металл и составьте уравнения реакций, протекающих на электродах: а) для графитовых электродов; б) для металлических электродов.

64. Через раствор сульфата железа (II) пропускали ток 13,4 А в течение 1 ч. Определите массу железа, которая выделилась на катоде, если выход по

току был равен 70 %. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах. *Ответ:* 13,96 г.

65. При электролизе сульфата натрия получили при н.у. H_2 объемом 448 л. Напишите уравнения реакций, протекающих на нерастворимых аноде и катоде и рассчитайте, сколько времени протекал электролиз, если ток был 100 А. *Ответ:* 10,72 ч.

66. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили с нерастворимыми электродами *при токе* 2,68 А *в течение* 1 ч. Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся при н.у. на электродах веществ. *Ответ: 0,56 и 1,12 л.*

67. При электролизе раствора сульфата меди на аноде выделился кислород объемом 560 *мл, измеренный при н.у.* Сколько граммов меди выделилось на катоде? *Ответ:* 3,18 г.

68. *Электролиз раствора сульфата цинка проводили* с нерастворимыми анодами в течение 6,7 ч, в результате чего выделился кислород объемом 5,6 л, измеренный при н.у. Вычислите ток и массу *осажденного цинка при выходе* его по току 70 %. *Ответ:* 4 А; 22,88 г.

69. Напишите уравнения реакций, *протекающих на нерастворимых электродах* при электролизе водного раствора КОН. Какие вещества и в каком объеме можно получить при н.у., если пропустить ток 13,4 А в *течение 2 ч? Ответ:* 11,2 и 5,6 л.

70. Сколько граммов H_2SO_4 образуется около нерастворимого анода при электролизе раствора Na_2SO_4, если на аноде выделяется кислород объемом 1,12 л, измеренный при н.у.? Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде. *Ответ:* 9,8 г H_2SO_4, 0,2 г H_2.

71. Сколько граммов NaOH образовалось у катода при электролизе раствора сульфата натрия, если на катоде выделился водород объемом 5,6 л, измеренный при н.у.? *Ответ:* 20 г.

72. Сколько граммов RbOH образовалось у катода при элекролизе раствора сульфата рубидия, если на катоде выделился водород объемом 1,12 л, измеренный *при н.у. Ответ:* 10,2 г.

73. Напишите уравнения реакций, протекающих на графитовых электродах *при электролизе: а) расплава хлорида магния;* б) раствора хлорида магния. Сколько времени необходимо вести электролиз при токе 2 А, чтобы на катоде *выделилось вещество массой* 2,43 г *(для реакций а и б)? Ответ:* 2,68 ч; 32,5 ч.

74. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного *раствора сульфата кадмия: а) с графитовым анодом;* б) с кадмиевым анодом. Если через раствор пропускать ток 134 А в течение 2 ч, то как изменится количество *кадмия в растворе в обоих случаях, если выход по* току кадмия на катод равен 80 %, а на аноде 100 %? *Ответ:* а) 8 моль эквивалентов; б) 2 моль эквивалентов.

75. Напишите уравнения реакций, протекающих на графитовом электроде при электролизе: а) расплава хлорида кальция; б) раствора хлорида *кальция.* Сколько времени необходимо вести электролиз при токе 1 А, чтобы на катоде выделилось вещество массой 4 г (для случаев а и б). *Ответ:* 5,36 ч и 107,2 ч.

76. Через раствор сульфата цинка пропущено 10 F электричества. Как *изменилось количество цинка* в растворе, если электроды: а) графитовые; б) цинковые? Выход по току цинка составляет на катоде 50 %, а на аноде 100 %. *Ответ: а) 5 моль эквивалентов; б) +5 моль эквивалентов.*

77. Через раствор сульфата свинца пропущено 2 F электричества. Как *изменилось количество свинца в растворе, если электроды:* а) графитовые; б) свинцовые. Выход по току свинца составляет на катоде 50 %, на аноде 100 %. *Ответ: 1 моль эквивалентов; +1 моль эквивалентов.*

78. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди (II): *а) с графитовым анодом;* б) с медным анодом. Если через раствор прошло 2 F электричества, то как изменилось количество меди в растворе в обоих случаях *при выходе по току меди на катоде* и аноде, равном 100 %? *Ответ:* а) 2 моль эквивалентов; б) не изменилось.

79. В двух электролизерах с графитовыми электродами *происходит* электролиз: а) раствора КОН; б) расплава КОН. Напишите уравнения электрод-

ных реакций, рассчитайте массу веществ, выделившихся на катодах при прохождении 53,6 А·ч электричества. *Ответ:* 2 г и 78,2 г.

80. В двух электролизерах с графитовыми электродами происходит электролиз: а) раствора едкого натра; б) расплава едкого натра. Напишите уравнения электродных реакций. Рассчитайте массу веществ, выделившихся на катодах, при прохождении 26,8 А·ч электричества в электролизерах. *Ответ:* 1 г, 23 г.

81. При электролизе растворов $MgSO_4$ и $CuSO_4$ в электролизерах, соединенных последовательно, на катоде одного из них выделился водород массой 0,2 г. Какие реакции протекали на электродах? Сколько граммов вещества выделилось на других электродах электролизеров? *Ответ:* 6,35 г, 1,6 г.

82. Какие процессы идут на графитовых электродах при электролизе раствора КОН? Сколько граммов вещества выделится на электродах при прохождении через раствор тока 6,7 А в течение 1 ч? *Ответ:* 0,25 г; 2 г.

83. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата никеля: а) электроды никелевые; б) электроды нерастворимые. Каким должен быть ток, чтобы за 10 ч на катоде выделился никель массой 47 г при выходе его по току 80 %. *Ответ:* 5,36 А.

84. При электролизе раствора бромида меди (II) (нерастворимые электроды) на одном из электродов выделилась медь массой 0,635 г. Сколько граммов брома выделилось на другом электроде, если выход по току брома 90 %? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах. *Ответ:* 2,4 г.

85. В двух электролизерах с графитовыми электродами происходит электролиз: а) раствора LiOH; б) расплава LiOH. Напишите уравнения электродных реакций. Рассчитайте массу веществ, которые выделяются на катодах при прохождении 2,68 А·ч электричества. *Ответ:* а) 0,1 г; б) 0,69 г.

86. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах в растворе сульфата кадмия при pH 5,0 (анод нерастворимый). Какое влияние оказывает поляризация на последовательность электродных процессов? Объясните на примере катодных реакций в растворе сульфата кадмия.

87. Напишите электродные реакции, протекающие в растворе хлорида натрия. Рассчитайте равновесные потенциалы этих реакций при стандартных парциальных давлениях газов. Объясните последовательность электродных реакций на примере электролиза данного раствора.

88. Рассчитайте выход по току кадмия, если при электролизе в течение 1 ч на катоде выделился кадмий массой 5,62 г, а ток был равен 5,36 А. *Ответ:* 50 %.

89. Составьте уравнения реакций, происходящих на электродах при электролизе: а) раствора KCl; б) расплава KCl. Рассчитайте массу веществ, выделившихся на катоде в случаях *а* и *б* при прохождении тока 26,8 А в течение 10 ч. *Ответ:* а) 10 г; б) 391 г.

90. Составьте уравнения реакций, происходящих при электролизе: а) раствора КОН; б) расплава КОН. Рассчитайте массу веществ, выделившихся на катоде в случаях *а* и *б* при прохождении 1,34 А в течение 100 ч. *Ответ:* а) 5 г; б) 195,5 г.

Глава VIII

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

§ VIII.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозия — это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты коррозии, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия — самопроизвольный процесс и соответственно про-

текает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве. Коррозия приводит к большим потерям, в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 10 % от ежегодного их выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести также стоимость потерянного продукта, например масла, газа, воды, через систему с прокорродированными трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются многими миллиардами рублей ежегодно. Цель борьбы с коррозией — это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах; б) коррозию в неэлектролитах — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока. В качестве примеров подобного рода разрушений можно привести коррозию трубопроводов с токопроводящими жидкостями, нерастворимых анодов в электролитических ваннах, подземных металлических сооружений.

Хотя механизм протекания коррозионного процесса в разных

условиях различен, по характеру разрушения поверхности металла коррозию можно разделить на равномерную и местную. Равномерная, или общая, коррозия распределяется более или менее равномерно по всей поверхности металла, в то время как местная коррозия сосредоточена на отдельных участках и проявляется в виде точек, язв или пятен. Местная коррозия, как правило, более опасная, чем равномерная коррозия, так как процесс проникает на большую глубину. Особыми видами коррозии являются межкристаллитная коррозия (коррозия по границам зерен), избирательная коррозия (растворение одного из компонентов сплава) и коррозионное растрескивание (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений). Данные виды коррозии особенно опасны, так как могут привести к быстрому разрушению машины, аппарата или конструкции.

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым и глубинным показателями коррозии. Первый из них дает потерю массы (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунду, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (квадратный метр) испытуемого образца. Глубинный показатель коррозии выражается уменьшением толщины металла в единицу времени. Скорость электрохимической коррозии можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла.

§ VIII.2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Термодинамика химической коррозии. Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Сущность процессов коррозии этого вида сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель.

Рассмотрим химическую коррозию в газах (газовая коррозия), в частности коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде

$$n\mathrm{Me} + \frac{m}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m$$

В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т. е. при условии, если энергия Гиббса ниже нуля: $\Delta G < 0$. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления металлов рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{O_2},$$

где ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса реакции; $\bar{p}_{O_2}$ — относительное парциальное давление кислорода ($\bar{p} = p/101{,}3$).

Стандартные значения ΔG^0 приводятся в справочниках. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции при атмосферном давлении кислорода. Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$ появляется при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Однако энергия Гиббса реакции меняется при изменении температуры, соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$. Например, $\Delta G = 0$ для реакции образования Ag_2O достигается при 10 Па и 298 К и 100 кПа и 473 К, для реакции образования PtO — 10^{-11} Па и 298 К и 100 кПа и 853 К.

Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Кинетика химической коррозии. Скорость химической коррозии зависит от многих факторов и в первую очередь от характера продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая пленка оксидов. Для дальнейшего продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Обычно с поверхности раздела металл — оксид в направлении от металла к внешней поверхности пленки происходит диффузия ионов металла, а не атомов, так как ионы металлов по размерам меньше атомов. Одновременно в этом же направлении должны перемещаться электроны. Ионы O^{2-} имеют больший радиус, чем атомы, поэтому с поверхности раздела оксид — газ в глубь пленки двигаются не ионы, а атомы кислорода, которые в пленке ионизируются ($O + 2e^- = O^{2-}$) и, встречаясь с ионами металла, образуют оксиды.

Скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки и зависит от наличия в ней трещин и пр. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин в известной степени зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это, в свою очередь, зависит от соотношения между объемами продуктов коррозии $V_{ок}$ и металла V_{Me}, из которого они образовались:

$$V_{ок}/V_{Me} = Md_{Me}/(nd_{ок}A), \qquad \text{(VIII.1)}$$

где $V_{ок}$ — объем оксида; V_{Me} — объем металла; M — молярная масса оксида; d_{Me} — плотность металла; n — число атомов металла в молекуле оксида; $d_{ок}$ — плотность оксида; A — молярная масса металла.

Если $V_{ок}/V_{Me}<1$, то образующаяся пленка не может быть сплошной и защищать металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени у таких металлов остается постоянной. Толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$y = kt, \qquad \text{(VIII.2)}$$

где y — толщина пленки; k — постоянная; t — время окисления.

Для щелочных и щелочноземельных металлов действительно наблюдается указанный линейный закон роста пленок во времени. При повышении температуры реакция окисления таких металлов начинает резко ускоряться вследствие плохого отвода теплоты. Рыхлая пленка оксида металла является препятствием для отвода теплоты, выделяющейся в ходе ракции. В результате происходит разогрев металла, скорость окисления его резко возрастает. Линейное увеличение толщины пленки во времени наблюдается также при высоких температурах для ванадия, вольфрама и молибдена, образующих летучие оксиды.

Для металлов, у которых в результате химической коррозии получаются сплошные пленки ($V_{ок}/V_{Me}>1$), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) в общем наиболее характерна параболическая зависимость для кинетики окисления, которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением

$$y^2 = 2DC_{O_2}t, \qquad \text{(VIII.3)}$$

где D — коэффициент диффузии; C_{O_2} — концентрация кислорода.

Однако при окислении металлов наблюдается и отступление от этой зависимости. Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени

$$y = k\ln t, \qquad \text{(VIII.4)}$$

где k — постоянная.

Пленки на таких металлах обладают высокими защитными свойствами. Принято различать тонкие, средние и толстые пленки. Толщина тонких пленок составляет от мономолекулярной до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы; их наличие может быть установлено с помощью специальных методов. Пленки средней толщины порядка 40—50 нм уже вполне соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей. Эти пленки становятся видимыми благодаря их окраске. Толстые пленки могут достигать значительных толщин (например, окалина на стали, толстослойные анодные пленки на алюминиевых сплавах).

При рассмотрении коррозии необходимо учитывать наличие на поверхности металла видимых и невидимых пленок, так как коррозионное поведение металла тесно связано с возникновением, устойчивостью и разрушением защитных пленок. Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, доста-

точно тонкая, прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом, возникающая на гладкой его поверхности и имеющая одинаковый с металлом коэффициент линейного расширения. При этом пленка должна иметь некоторую оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить встречную диффузию молекул агрессивного агента и ионов металла. На большинстве металлов защитная пленка после достижения известной толщины подвергается растрескиванию, что позволяет химической коррозии развиваться дальше. Разрушение пленки возможно по ряду причин. Если объем пленки больше объема металла, на месте которого она образовалась, то это приводит к появлению внутренних напряжений, сжимающих пленку параллельно поверхности и стремящихся оторвать ее от металла. При высоких внутренних напряжениях пленка разрушается. Таким образом, важны не только защитные свойства пленки, но и ее механические свойства — прочность, упругость.

Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств пленки. Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывают резкие температурные изменения. Это связано прежде всего с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

До сих пор рассматривалось образование, устойчивость и разрушение защитных оксидных пленок, возникающих на металле при химическом взаимодействии его с кислородом. Но помимо кислорода ряд других газов может обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными газами являются фтор, диоксид серы, хлор, сероводород. Их агрессивность по отношению к различным металлам, а следовательно, и скорость коррозии последних не одинаковы. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь вполне устойчива. Коррозия низколегированных и углеродистых сталей в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, в топочных и печных газах сильно зависит от соотношения CO и O_2. Повышение содержания O_2 увеличивает скорость газовой коррозии и, наоборот, повышение содержания CO ослабляет коррозию. Ряд металлов (Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Ti) устойчив в атмосфере чистого водяного пара при температуре выше температуры кипения воды.

Различная скорость коррозии металлов в разных средах обусловлена прежде всего свойствами образующихся на поверхности металлов пленок. При изменении состава внешней среды изменяются состав защитной пленки и ее физико-химические свойства. Кроме того, атомы различных реагентов с разной скоростью диффундируют через защитную пленку.

Механизм электрохимической коррозии. Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла

$$Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$$

и катодное восстановление окислителя (Ox)

$$Ox + ne \rightarrow Red$$

Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2, хлора Cl_2, ионы H^+, Fe^{3+}, NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$$

и выделение водорода

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Коррозия с участием кислорода называется *коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией)*. Коррозия с участием ионов водорода называется *коррозией с выделением водорода (коррозия с водородной деполяризацией)*.

Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2, SO_2, O_2 и другие газы. Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций

$$Me^{n+} + nOH^- = Me(OH)_n$$

Как видно, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Схема электрохимической коррозии железа в контакте с углеродом приведена на рис. VIII.1. На анодных участках происходит реакция окисления железа

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

На катодных участках происходит восстановление водорода

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

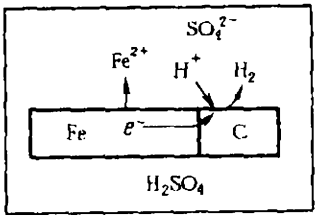


Рис. VIII.1. Схема электрохимической коррозии железа в растворе кислоты

На рис. VIII.1 представлена схема коррозии металла с энергетически неоднородной поверхностью, имеющей участки железа и углерода.

Причинами энергетической неоднородности поверхности металла и сплава могут быть неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др. На поверхности металла могут быть участки, на которых катодные реакции протекают быстрее (катализируются), чем на других участках. Поэтому катодный процесс в основном будет протекать на этих участках; они называются катодными участками. Наличие участков, на которых катодные реакции протекают быстрее, увеличивает скорость коррозионного процесса. На других участках будет протекать в основном растворение металла и поэтому они называются анодными участками. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры, т. е. речь идет о микроанодах и микрокатодах и соответственно о коррозионных микроэлементах. Таким образом, при наличии энергетической неоднородности поверхности металла коррозионный процесс заключается в работе огромного числа коррозионных микроэлементов. Коррозионный элемент в отличие от гальванического является короткозамкнутым микроэлементом.

Однако разрушение металла по механизму работы короткозамкнутых элементов — не единственный путь электрохимической коррозии. Иногда энергетическая неоднородность металлов невелика и отсутствуют участки, катализирующие катодные реакции. Тогда как катодные, так и анодные процессы идут по всей поверхности металла. Коррозионный процесс в отсутствие участков, катализирующих катодные реакции, протекает медленнее, чем при наличии катодных катализаторов. Так, например, цинк высокой степени чистоты растворяется в растворе серной кислоты значительно медленнее, чем технический цинк, содержащий примеси, катализирующие реакцию выделения водорода.

Термодинамика электрохимической коррозии. Рассмотрим условия, при которых возможна коррозия с кислородной и водородной деполяризацией. Коррозия как самопрозвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение. А так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента $E_э = -(\Delta G/nF)$, то возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_э > 0$), то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_э = \mathbf{E}_{ок} - \mathbf{E}_{восст}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла: $\mathbf{E}_{ок} > \mathbf{E}_{Me^{n+}/Me}$.

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0{,}059\ pH.$$

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}059\ pH - 0{,}0295 \lg \bar{p}_{H_2}.$$

По рис. VII.4 можно определить возможность протекания коррозии различных металлов. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода (область *3*), то коррозия металла невозможна. Потенциал золота, например, в отсутствие комплексообразователя во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода (область *2*), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Потенциалы многих металлов лежат в области *2*. Наконец, если потенциал металла (область *1*) отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк и др.

Таким образом, при контакте раствора электролита с атмосферой большинство металлов может корродировать в нем с поглощением кислорода и лишь некоторые металлы — с выделением водорода.

Скорость электрохимической коррозии. Разность потенциалов металла и окислителя определяет возможность коррозии. Более важной характеристикой служит скорость коррозии, выражаемая через потери металла в единицу времени. Скорость коррозии может быть также выражена по закону Фарадея через ток или плотность тока.

Так как электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то скорость ее зависит от скорости самой медленной стадии, называемой лимитирующей (контролирующей) стадией процесса. Все остальные стадии вынуждены иметь скорость, равную скорости лимитирующей стадии процесса. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса. Движение ионов в растворе обычно также не лимитирует процесс коррозии ввиду очень малого расстояния между микроэлементами (исключение составляют растворы с очень малой электрической проводимостью). Следовательно, лимитирующими стадиями могут быть или реакции анодного окисления металла (анодный контроль), или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль), или те и другие одновременно (смешанный контроль).

Рассмотрим случай коррозии с лимитирующей катодной ре-

акцией. Большинство металлов может корродировать с поглощением кислорода, причем реакция катодного восстановления кислорода часто бывает лимитирующей стадией коррозии. Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала; так, при 25 °С и $p_{O_2} = 21$ кПа (парциальное давление кислорода в атмосфере) в воде может быть растворено $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ моль/см^3 кислорода. Поэтому катодное восстановление кислорода обычно лимитируется скоростью диффузии кислорода и реакция протекает с концентрационной поляризацией. Максимальная скорость восстановления кислорода и соответственно максимальная скорость коррозии определяются предельной плотностью тока $i_{пр}$ восстановления кислорода по уравнению (VII.19):

$$i_{пр} = 4FD_{O_2}C_{O_2}/\delta,$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода; C_{O_2} — концентрация кислорода в растворе; δ — толщина диффузионного слоя.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается δ). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры в системе, сообщающейся с атмосферой, проходит через максимум при 70—80 °С. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать концентрацию кислорода, например, введением восстановителя в раствор или снижением давления кислорода над раствором. Скорость коррозии можно также снизить, изолируя металл от кислорода тем или иным способом. Изменение состава катодных участков мало влияет на коррозию с поглощением кислорода. Поэтому степень чистоты металла обычно не играет существенной роли при коррозии с поглощением кислорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, например, в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода. Однако и при наличии кислорода в системе скорость его восстановления в некоторых случаях мала по сравнению со скоростью выделения водорода, например, в растворе кислоты на цинке, железе, марганце. При этом в первом приближении можно пренебречь скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорить лишь о скорости коррозии с выделением водорода. Ввиду большой подвижности ионов H^+ обычно стадия подвода не лимитирует реакцию катодного выделения водорода. Скорость процесса определяется скоростью собственной реакции восстановления ионов H^+: $H^+ + e^- \rightarrow H_{адс}$ или соединением атомов водорода в молекулу $H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$.

Скорость катодного выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (снижения pH). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Некоторые металлы, например платина, кобальт, никель и др., катализируют выделение водорода и катодный процесс на них протекает с высокими скоростями. Поэтому, если в составе металла или сплава находятся металлы, катализирующие выделение водорода, то коррозия может ускоряться за счет этих компонентов в сплаве. Другие металлы, например ртуть, свинец, кадмий, цинк, не катализируют или слабо катализируют катодное выделение водорода, и катодный процесс на них протекает медленно. Поэтому присутствие в составе сплава таких компонентов или не меняет скорости коррозии основного металла, или снижает ее из-за уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой происходят и растворение металла и выделение водорода. Влияние природы металла на скорость выделения водорода количественно можно оценить по перенапряжению водорода на различных металлах (см. табл. VII.3). Чем ниже перенапряжение водорода, тем большей каталитической активностью к реакции выделения водорода обладает металл и тем выше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, а следовательно, и больше скорость коррозии. Чем выше перенапряжение, тем меньше и скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, тем ниже скорость коррозии металла. Таким образом, скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры и уменьшением концентрации ионов H^+, очисткой металла от примесей, катализирующих выделение водорода, а также изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет на скорость выделения водорода.

До сих пор рассматривалась скорость коррозии, лимитируемая катодными реакциями. Однако иногда коррозия может контролироваться и анодными реакциями. Обычно это наблюдается на металлах, способных пассивироваться, таких, как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др. Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса. Согласно термодинамическим расчетам, пассивный металл может подвергаться коррозии, но практически не корродирует из-за того, что анодное растворение его протекает крайне медленно. Например, стандартные потенциалы алюминия ($E^0_{Al^{3+}/Al} = -1{,}66$ В), циркония ($E^0_{Zr^{4+}/Zr} = -1{,}54$ В), титана ($E^0_{Ti^{2+}/Ti} = -1{,}63$ В), хрома ($E^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0{,}74$ В) значительно отрицательнее потенциалов кислородного и водородного электродов, поэтому можно было бы ожидать, что они будут корродировать как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Однако они отличаются высокой коррозионной стойкостью благодаря склонности к пассивации. Пассивность в основном вы-

зывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев. Сильные окислители способствуют или даже вызывают пассивацию металлов.

Окислители играют двойную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и этим ускорять коррозию металлов, а с другой (для металла, способного к пассивации) — вызвать пассивацию металла и резкое торможение коррозии. Некоторые ионы, например ионы Cl^-, наоборот, активируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной активирующей способности ионов Cl^- является его высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому в присутствии в растворе ионов Cl^- и других активаторов у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Особенно большое влияние ионы Cl^- оказывают на растворение железа, хрома, никеля, алюминия и др.

При рассмотрении кинетики коррозионных процессов в растворах электролитов до сих пор принималось, что процесс в основном протекает по электрохимическому механизу, так как скорость коррозии по химическому механизму (т. е. прямому взаимодействию окислителя с металлом) мала. Однако советским ученым Я. М. Колотыркиным с сотр. было установлено, что некоторые металлы (железо и хром) в растворах некоторых кислот (например, HCl) могут корродировать по химическому механизму с более высокими скоростями, чем по электрохимическому механизму.

§ VIII.4. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. При разработке методов защиты от коррозии используют указанные способы снижения скорости коррозии, которые меняются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экномической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (металлические, неметаллические); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды; д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов — эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др. Широкое применение нашло легирование

для защиты от газовой коррозии. При этом используют сплавы, обладающие жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкость — стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Жаропрочность — свойства конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры. Жаростойкость обычно обеспечивается легированием металлов и сплавов, например стали хромом, алюминием и кремнием. Эти элементы при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов. Хром и кремний улучшают также жаропрочность сталей. Стали, легированные 4—9 % хрома, молибденом или кремнием, применяют, например, в парогенераторо- и турбостроении. Сплав, содержащий 9—12 % хрома, применяют для изготовления лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей, в производстве двигателей внутреннего сгорания и т. п.

Сплавы Cr—Al—Fe обладают исключительно высокой жаростойкостью. Например, сплав, содержащий 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si, устойчив на воздухе до 1300 °С. Эти сплавы используют, в частности, в качестве материала для изготовления спиралей и деталей нагревательных элементов печей сопротивления. К их недостаткам относятся низкая жаропрочность и склонность к хрупкости при комнатной температуре после продолжительного нагрева на воздухе, вызываемая в известной степени образованием нитридов алюминия. По этой причине положение спиралей в печах должно быть фиксировано, а для беспрепятственного термического расширения и сжатия спирали обычно гофрируют. Жаростойкость никеля еще больше повышается при добавлении хрома. Сплав 20 % Cr и 80 % Ni устойчив на воздухе до 1150 °С. Этот сплав — один из лучших жаростойких и жаропрочных сплавов.

Защитные покрытия. Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называются защитными покрытиями. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл. Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные. К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Cu, Ni, Ag. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется

водород или поглощается кислород (рис. VIII.2). Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует (рис. VIII.3). Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 — катодное, а в растворе органических кислот — анодное.

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический (см. § VIII.1). Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Металлизация — способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и др.); при этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность. Этим методом можно получить слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. К преимуществам этого способа относится возможность нанесения покрытия на собранные конструкции. Иногда для повышения коррозионной стойкости поры покрытия заполняют термопластичными смолами.

При термодиффузионном способе нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Таким путем получают покрытия алюминием (алитирование) и цинком. Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании парообразного $CrCl_2$ над поверхностью стали при 1000 °С образуется поверхностный сплав Cr—Fe, содержащий до

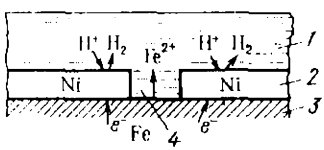


Рис. VIII.2. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении катодного покрытия:
1 — раствор; *2* — покрытие; *3* основной металл; *4* — пора

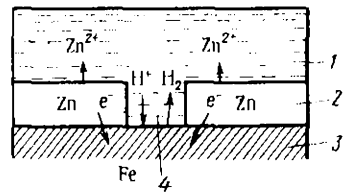


Рис. VIII.3. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении анодного покрытия:
1 — раствор; *2* — покрытие; *3* основной металл; *4* — пора

30 % Cr: $3CrCl_2 + 2Fe = 2FeCl_3 + 3Cr$. Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19 % Si, могут быть получены при взаимодействии железа с $SiCl_4$ при 800—900 °С.

Термодиффузионный способ широко используется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование). Жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного материала с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

Химический способ получения металлических покрытий заключается в восстановлении соединений металла с помощью водорода, гидразина и других восстановителей (см. § VII.1).

Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Эмалированию подвергаются черные и цветные металлы, которые используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой отраслях промышленности, при производстве изделий домашнего обихода. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т. е. соединениями кремния. Основными недостатками покрытий является хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах. Эмалирование также применяется для защиты от газовой коррозии.

Ряд покрытий, получаемых химической обработкой металла, включает защитные покрытия, образующие непосредственно на поверхности металла. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют *оксидированием*. Некоторые процессы имеют специальные названия. Так, например, процессы нанесения на сталь оксидных пленок иногда называют *воронением*, а электрохимическое оксидирование алюминия — *анодированием*. Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе или погружении в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты металлов. В сухом воздухе оксидные пленки достаточно стойки; во влажной атмосфере, и особенно в воде, защитные свойства их крайне невысоки. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой их маслом.

Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $ZnHPO_4 + H_3PO_4$). При реакции образуется пористый кристаллический фосфат металла, хорошо сцепленный с поверхностью стали. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечи-

вают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее (или пропитки) лаком, маслом, воском.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью. К некоторым покрытиям предъявляются специальные требования: повышенная стойкость при высоких температурах, стойкость против кислот, щелочей, бензина и т. п. Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: лаки и краски (эмали). Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. Лаки обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. В процессе сушки происходит полимеризация смолы или масла и испарение растворителя. Пигменты обычно состоят из оксидов металлов, например ZnO, TiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, или таких соединений, как $ZnCrO_4$, $PbSO_4$, $BaSO_4$ и т. п. Связующими могут быть растительные масла (льняное, древесное, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое и др.). Если требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и особенно для работы в условиях постоянного контакта с водой, в качестве связующих или их компонентов используют синтетические смолы.

Электрохимическая защита. Этот метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала — протектора, а также катодной или анодной поляризацией за счет извне приложенного тока. Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью. Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.

Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется, на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород. Если вспомогательный анод изготовлен из металла, имеющего более отрицательный потенциал, чем защищаемый металл, то возникает

гальванический элемент. При этом отпадает необходимость в наложении тока от внешнего источника. Анод растворяется со скоростью, достаточной для создания в системе необходимого электрического тока.

Подобные вспомогательные электроды называют *протекторами*. Для их изготовления большей частью используют магний и его сплавы, цинк, алюминий.

Разработана также защита металла от коррозии наложением анодной поляризации. Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону. Анодную защиту применяют, например, для предотвращения коррозии нержавеющих сталей в серной кислоте.

Изменение свойств коррозионной среды. Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж интертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.). Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+, т. е. повышении pH (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора, например в некоторых химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах и т. п. Особенно большое применение находят замедлители в процессах травления металлов для удаления с поверхности окалины или ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на анодные, катодные и экранирующие, т. е. изолирующие активную поверхность металла.

По составу различают ингибиторы органические и неорганические. По условиям, в которых они применяются, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитные эффект в условиях атмосферной коррозии. Так как эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH сред, то можно разделить ингибиторы также на кислотные, щелочные и нейтральные.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корридирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов. К анодным замедлителям нужно отнести замедлители окисляющего действия, например нитрит натрия $NaNO_2$, дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Воздействие анодных окислителей на анодный

процесс может привести к установлению пассивности, следовательно, к замедлению коррозии металла.

Катодные замедлители уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности катодного процесса или сокращения площади катодных участков. К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу и кислород, например диэтиламин, уротропин, формальдегид, тиокрезол.

В последние годы широко применяют летучие парофазные ингибиторы. Их используют для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещаются в непосредственной близости от рабочего агрегата. Благодаря достаточно высокому давлению паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл — воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются на поверхности металла. В качестве летучих ингибиторов используются обычно амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся группы NO_3 или CO_3.

Рациональное конструирование изделий должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Защита от коррозии блуждающими токами. Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называются блуждающими. Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропоездов, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т. д.

Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется электрокоррозией. В качестве примера рассмотрим электрокоррозию подземного трубопровода во влажной почве. Схема возникновения блуждающего тока от трамвайной линии, где стальные рельсы используются для возвращения тока к генераторной станции, показана на рис. VIII.4. Вследствие плохого контакта между рельсами и недостаточной изоляции рельсов от земли часть возвращающегося тока ответвляется во влажную почву, особенно при наличии здесь путей с низким электросопротивлением, таких, как подземные трубопроводы для газа или воды.

Главный поток электронов, посылаемых генератором постоянного тока ($Г$), поступает на рельсы. В зоне K_1 возникает ответвление части тока из-за высокого омического сопротивления на стыке. Этот участок рельса становится катодом по отношению к близко расположенному участку трубопровода. Ответвившиеся на этом участке (зона K_1) электроны связываются молекулами O_2,

находящимися во влажной почве (или ионами H^+ в достаточно кислых почвах). Одновременно с поверхности трубы в зоне A_1 во влажную почву переходят катионы железа. Этот участок трубопровода становится анодом и разрушается.

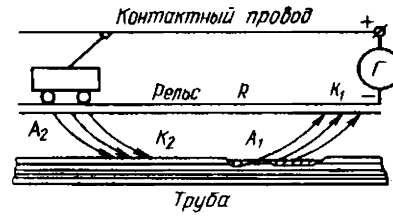


Рис. VIII.4. Схема коррозии блуждающими токами

Далее электрический ток (после прохождения по трубе) возвращается в каком-либо участке рельса, причем катодом (K_2) будет теперь новый участок трубопровода, а анодом (A_2) — новый участок рельса. На участке A_2 рельсы растворяются, а на участке K_2 — восстанавливаются молекулы кислорода или ионы водорода почвы. При этом указанный поток пополняется точно таким же числом электронов, какое он потерял при своем разветвлении. Нами приведена лишь упрощенная схема. В действительности процессы протекают сложнее.

Коррозию блуждающими токами может, например, вызвать установленный на берегу дизель-генератор для сварки, соединенный заземленными проводами постоянного тока с находящимся в ремонте кораблем. Серьезные разрушения металла корпуса корабля могут возникать под воздействием той части тока, которая возвращается от сварочных электродов к береговой установке через корпус корабля и воду. В этом случае предпочтительнее устанавливать генератор на борту корабля и питать его переменным током, так как утечка в землю последнего вызывает менее сильную коррозию.

При низких плотностях блуждающего тока коррозия вследствие работы локальных микроэлементов протекает одновременно с коррозией блуждающими токами. При высоких плотностях тока в некоторых средах может начаться выделение кислорода.

Борьба с коррозией блуждающими токами заключается прежде всего в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой. Коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами в зонах K_1—A_1 (см. рис. VIII.4). Это называется дренажем. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугунного лома и с помощью медного проводника присоединяют его к зоне K_1. Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений. Когда применение специального анода не подавляет полностью коррозию, вызываемую блуждающими токами, пользуются катодной защитой.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении сплошности покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Рассчитайте равновесные потенциалы при стандартных парциальных давлениях газов.

2. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

3. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

4. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновании к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

5. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

6. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.

7. В раствор соляной кислоты поместили две цинковые пластинки, одна из которых частично покрыта никелем. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.

8. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и в сильнокислой среде.

9. Железное изделие покрыли цинком. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении цельности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении цельности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях?

11. Если пластинку из чистого железа опустить в соляную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и через некоторое время почти прекращается. Однако если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

13. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет. Объяснение подтвердите расчетами.

14. Возможна ли коррозия олова в водном растворе при pH 6 при контакте с воздухом. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

15. Магний корродирует в растворе хлорида натрия при контакте раствора с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.

16. Напишите уравнения реакций процессов, протекающих на электродах при электрохимической защите стальных труб.

17. Что такое скорость коррозии и в каких единицах она измеряется? Приведите пример расчета скорости коррозии какого-нибудь металла.

18. Что называется химической коррозией? Рассчитайте значение парциального давления кислорода, ниже которого химическая коррозия меди с образованием CuO невозможна (см. табл. VII.1).

19. Какие факторы влияют на скорость химической коррозии? Какая форма зависимости изменения толщины оксидной пленки во времени наблюдается для различных металлов?

20. Какие катодные процессы возможны при коррозии железа в растворе хлорида натрия? Какие методы защиты железа от коррозии можно рекомендовать в этом случае?

21. Какие катодные процессы протекают при коррозии цинка в 0,1 М растворе HCl? Рассчитайте равновесные потенциалы этих процессов. Приведите методы защиты цинка от коррозии в этих условиях.

22. Какие факторы влияют на скорость коррозии с выделением водорода? Как и почему изменится скорость коррозии с выделением водорода при уменьшении pH среды? Влияет ли природа катодных участков и перемешивание раствора на скорость коррозии металла с выделением водорода?

23. Какие факторы влияют на скорость коррозии с поглощением кислорода? Влияет ли природа катодных участков и перемешивание раствора на скорость коррозии с поглощением кислорода?

24. Железное изделие покрыто никелем. Какое это покрытие — анодное или катодное? Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

25. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

26. Назовите металлы, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

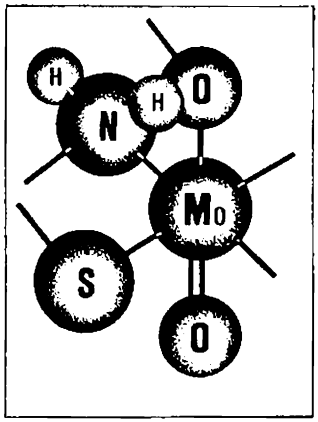
27. Назовите металлы, которые могут корродировать с поглощением кислорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 5,0; в) 8,0.

28. Назовите металлы, коррозия которых в отсутствие кислорода невозможна в растворах, содержащих ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} при $a_{Fe^{2+}} = 1{,}0$ моль/л и $a_{Fe^{3+}} = 0{,}1$ моль/л.

29. Как теоретически предсказать невозможность химической коррозии металлов? Приведите уравнения для расчета возможности или невозможности газовой коррозии металлов. Рассчитайте возможность или невозможность газовой коррозии выбранных вами металлов для определенных условий.

30. Почему в железной бочке можно хранить концентрированную серную кислоту и нельзя хранить разбавленную? Почему никель устойчив в щелочных растворах?

4



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава IX
Простые вещества и двойные соединения. Краткий обзор химических свойств s- и p-элементов

Глава X
Комплексные соединения

Глава XI
Органические соединения

Глава IX

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДВОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРАТКИЙ ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ *s*- И *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

§ IX.1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Из 108 химических элементов, известных в настоящее время, в составе земной коры обнаружено 88. Но основными в земной коре являются восемь элементов: кислород, кремний, алюминий, натрий, железо, кальций, магний и калий. Суммарное содержание этих элементов составляет 98,5 масс. доли, %. Менее распространены титан, фосфор, водород и марганец. Их общее содержание в земной коре равно примерно 1 масс. доли, %. Следовательно масс. доля остальных 76 химических элементов менее 0,6 %.

Преобладающими в земной коре являются кислородные соединения,

например алюмосиликаты и другие силикаты, образующие большинство горных пород. Широко распространены также карбонаты, сульфиды и сульфаты. Ряд элементов встречается в природе в виде простых веществ.

Вещества, состоящие из атомов одного и того же химического элемента, называют *простыми*. Молекулы простых веществ могут быть одно-, двух- и многоатомными*.

В настоящее время известно более 400 простых веществ, т. е. значительно больше, чем химических элементов. Это объясняется тем, что многие элементы способны к образованию двух или нескольких простых веществ, называемых *аллотропными модификациями*.

Аллотропия может быть обусловлена или различным числом атомов данного элемента в молекуле вещества, например кислород O_2 и озон O_3, или различной кристаллической структурой образующихся модификаций, например олово серое и белое. Способность веществ при определенных температурах (давлениях) образовывать в твердом состоянии различные типы кристаллических структур называют *полиморфизмом*. Полиморфные модификации могут иметь не только простые вещества, но и соединения. Например, для SiC известно более сорока модификаций. Для обозначения аллотропных и полиморфных модификаций используют греческие буквы α, β, γ и т. д., где α — самая низкотемпературная модификация. При нагревании до определенной температуры происходит переход к следующей модификации, которая обычно имеет менее плотную упаковку.

Свойства простых веществ периодически изменяются в зависимости от порядкового номера элемента Z. Однако зависимость свойств у простых веществ от порядкового номера элемента имеет более сложный вид, чем аналогичная зависимость у свободных атомов. Это вызвано тем, что свойства простых веществ определяются не только природой атомов элементов, их образующих, но и видом химической связи между атомами в веществе, структурой вещества и некоторыми другими факторами.

Как видно из рис. IX.1, температура плавления простых веществ с начала периода увеличивается до максимальных значений, затем уменьшается до минимальных значений у благородных газов. Стандартная энтропия простых веществ S^0_{298} (рис. IX.2), наоборот, вначале уменьшается, достигая минимума, а затем возрастает до максимума у благородных газов. Это связано с переходом от мягкого щелочного металла к твердым ковалентным веществам (например, алмазу или кремнию), а затем — от твердых ковалентных полимеров к одноатомным благородным газам.

Окислительно-восстановительные свойства простых веществ (стандартные электродные потенциалы E^0_{298}) также зависят от

---

* Простые вещества могут представлять конденсированные фазы и не состоять из молекул.

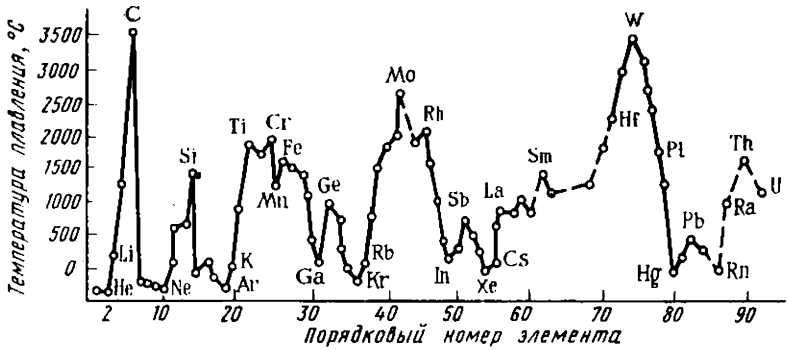


Рис. IX.1. Зависимость температуры плавления вещества от порядкового номера элемента

порядкового номера элемента Z (рис. IX.3). Минимальные значения стандартных потенциалов имеют s-металлы, расположенные в начале периода, а максимальные значения E^0_{298} имеют галогены как сильные окислители.

Металлы, неметаллы и полуметаллы. Все простые вещества можно разделить на три класса: металлы, неметаллы и полуметаллы. Большинство простых веществ относится к металлам. Для них характерны кристаллическая решетка с металлической связью, металлический блеск, ковкость, пластичность, высокие теплопроводность и электрическая проводимость (см. § III.4).

Неметаллы, как правило, являются диэлектриками. При обычных условиях они находятся либо в виде двухатомных (галогены, водород, азот, кислород) и одноатомных молекул (благородные газы), либо в виде атомных кристаллов (сера, фосфор, углерод, селен). Промежуточное положение между металлами и неметаллами занимают полуметаллы (бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур). Для них характерны свойства металлов и неметаллов. Как правило, они имеют кристаллические атомные решетки с ковалентной связью. Многие из них являются проводниками.

§ IX.2. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Особенности металлов и сплавов. Большинство металлов кристаллизуются в одной из трех форм кристаллических решеток (рис. IX.4). Так, кристаллическая решетка алюминия, меди и серебра имеет форму гранецентрированного куба; натрия, калия и бария — объемно-центрированного куба, а магния, цинка и кадмия — гексагональную решетку. Некоторые металлы кристаллизуются в двух или нескольких полиморфных формах.

При температуре затвердевания расплавленного металла кристаллизация начинается одновременно во многих точках,

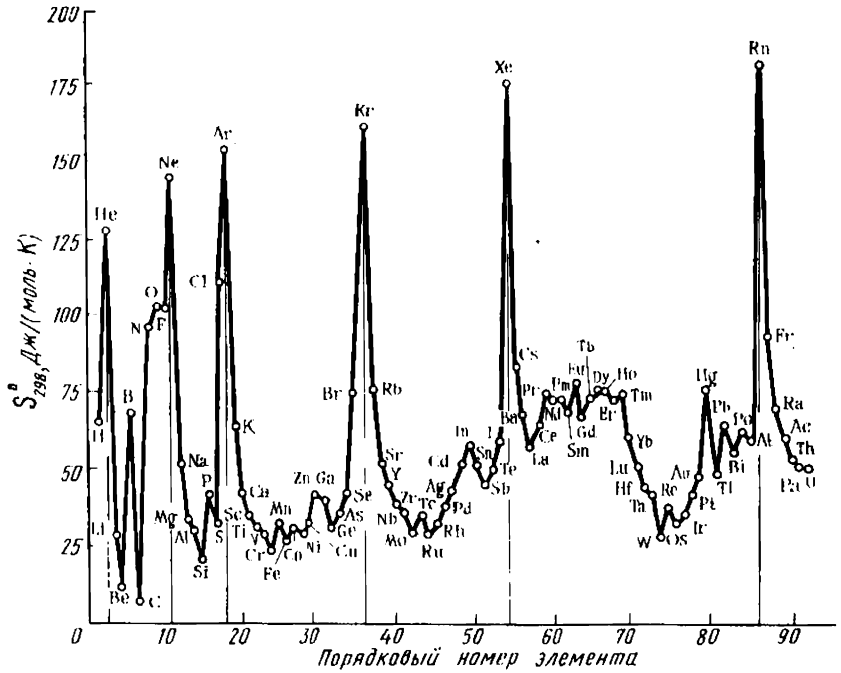


Рис. IX.2. Зависимость стандартной энтропии веществ от порядкового номера элемента

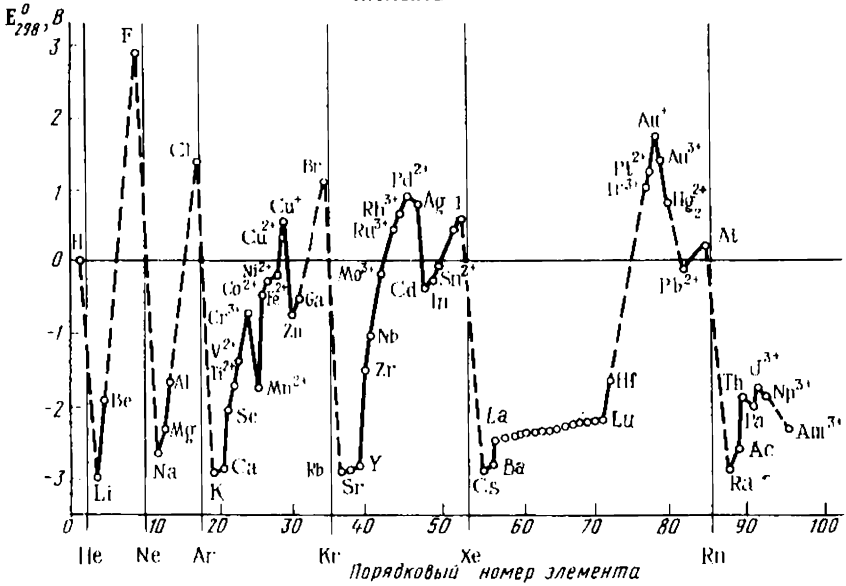
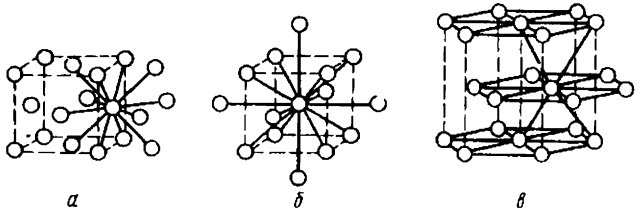


Рис. IX.3. Зависимость стандартного электродного потенциала от порядкового номера элемента



а *б* *в*

Рис. IX.4. Кристаллические решетки металлов:
а — гранецентрированный куб; *б* — объемно-центрированная кубическая решетка; *в* — плотнейшая гексагональная решетка

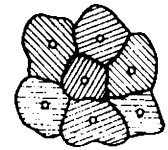


Рис. IX.5. Образование кристаллитов металлов при наличии нескольких центров кристаллизации

представляющих собой центры кристаллизации. Кристаллы, начиная с этих центров, растут во всех направлениях до тех пор, пока не произойдет соприкосновения с поверхностями соседних кристаллов (рис. IX.5). Поэтому кристаллы имеют неправильную форму. Их называют кристаллитами. Металлы почти всегда представляют собой конгломераты кристаллитов, беспорядочно ориентированных во всех возможных направлениях. В особых условиях при температуре затвердевания расплавленного металла можно получить монокристалл. Для этого нужно начать кристаллизацию в одной-единственной точке. Монокристаллы металлов значительно мягче, более текучи и менее прочны при растяжении или сжатии, чем обычные поликристаллические конгломераты.

В жидком состоянии большинство металлов растворяется друг в друге, образуя гомогенные смеси — однородные расплавы. При охлаждении расплавов происходит кристаллизация, в процессе которой получаются твердые сплавы. Сплавы, так же как и чистые металлы, характеризуются теплопроводностью, электрической проводимостью, металлическим блеском и пластичностью.

Металлы и сплавы широко используются в промышленности в качестве конструкционных и электротехнических материалов. Чистые металлы часто не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к материалам современной техникой. Такие свойства, как жаропрочность, коррозионная стойкость, повышенная механическая прочность и др., характерны, как правило, для сплавов металлов друг с другом и с некоторыми неметаллами. Сплавы относятся к числу ведущих материалов современной техники.

Изучение природы сплавов, их особенностей и свойств, а также свойств чистых металлов — область науки, называемой металловедением. В металловедении широко используются три метода исследования: термический анализ, микроскопическое исследование и рентгеноструктурный анализ.

Основы физико-химического анализа. В основе физико-химического анализа, разработанного Н. С. Курнаковым, лежит уста-

новление зависимости между изучаемым свойством и составом системы. Результаты исследования выражаются графически в виде диаграммы состав — свойство. Изучаемыми свойствами могут быть температура плавления или кристаллизации (термический анализ), электрическая проводимость, вязкость, плотность и т. п.

При проведении *термического анализа* диаграмма состав — свойство строится в координатах температура плавления (затвердевания) сплава — процентный состав компонентов и называется диаграммой плавкости. Взаимодействие компонентов в сплаве определяет вид диаграммы плавкости. По характеру взаимодействия компонентов различают три основных вида твердых сплавов: 1) твердый раствор одного компонента в другом; 2) механическая смесь, состоящая из кристаллов одного и другого компонентов; 3) химическое соединение одного компонента с другим.

Диаграммы плавкости строят с помощью кривых охлаждения*. Кривая охлаждения чистого металла приведена на рис. IX.6, *а*. Горизонтальный участок прямой соответствует температуре плавления или затвердевания (кристаллизации) металла. Температура металла в процессе кристаллизации остается постоянной. Как только исчезает жидкая фаза (τ_1 — начало кристаллизации, τ_2 — конец кристаллизации), охлаждение продолжается с обычной скоростью.

Кривые охлаждения сплавов, представленные на рис. IX.6, *б*,*в* отличаются от кривых охлаждения металла. Так, например, если сплав представляет собой твердый раствор одного компонента в другом, кривая охлаждения изменяет свой наклон в двух точках, отвечающих температурам t_1 (начало кристаллизации) и t_2 (конец кристаллизации) (рис. IX.6, *в*). На протяжении всего времени кристаллизации сплава происходит медленное охлаждение его. Замедление охлаждения сплава в интервале времени от τ_1 до τ_2 связано, как и для чистого металла, с выделением теплоты кристаллизации, а отсутствие горизонтального участка на кривой охлаждения объясняется тем, что в отличие от чистого металла состав жидкой фазы системы не совпадает с составом твердого сплава**.

Кривая охлаждения сплава, являющегося механической смесью двух компонентов, имеет участок замедленного охлаждения, отвечающий интервалу времени $\tau_1 - \tau_2$, и горизонтальный участок, отвечающий интервалу времени $\tau_2 - \tau_3$ (рис. IX.6, *б*). От начала процесса затвердевания сплава τ_1 при температуре t_1 до некоторого времени τ_2, соответствующего температуре t_2, состав кристаллизующегося расплава отличается от состава получающегося твердого сплава. При этом выделяющаяся тепло-

---

* Кривая охлаждения показывает изменение температуры вещества (смеси веществ) во времени.

** За счет кристаллизации одного из компонентов сплава жидкая фаза обогащается другим компонентом, кристаллизующимся при более низкой температуре.

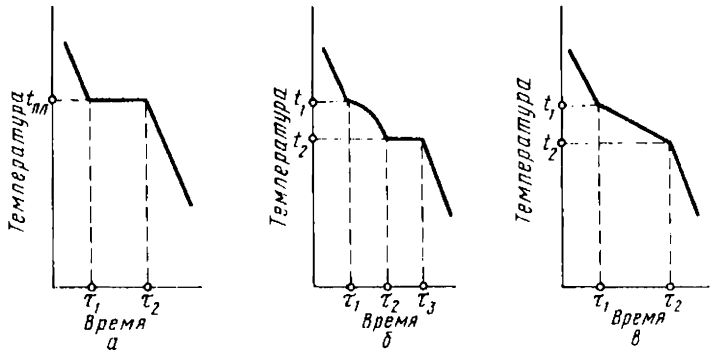


Рис. IX.6. Кривые охлаждения:
а — чистый металл; *б* — сплав — механическая смесь компонентов А и В; *в* — сплав — твердый раствор А + В

та кристаллизации лишь частично компенсирует потерю теплоты за счет излучения и конвекции. Последующее затвердевание идет при постоянной температуре, как и для чистого металла. Это свидетельствует о том, что состав оставшейся жидкой фазы совпадает с составом образующегося при кристаллизации сплава (эвтектический состав). Таким образом, уже по виду кривых охлаждения можно судить о природе изучаемого сплава.

Диаграмму плавкости строят по серии кривых охлаждения (рис. IX.7, *а*), каждая из которых отвечает определенному содержанию компонентов сплава в жидкой фазе (например, 100% А — 0 % В; 80 % А — 20 % В; 60 % А — 40 % В и т. д.). Составы расплавов откладывают на оси абсцисс, а температуры начала t_1 и конца t_2 кристаллизации, отвечающие данному составу, — на оси ординат (рис. IX.7, *б*). Соединяя все точки начала (t_1) и конца (t_2) кристаллизации, получают диаграмму плавкости (рис. IX.7, *в*). Верхняя кривая на диаграмме плавкости (ликвидус) показывает температуры, при которых из жидкой фазы А + В начинают выделяться кристаллы. Выше этой кривой лежит область расплава. Нижняя кривая (солидус) показывает температуры конца затвердевания. Под ней на диаграмме лежит область твердой фазы. Между кривыми ликвидуса и солидуса находится область, отвечающая сосуществованию жидкой и твердой фаз.

Согласно правилу фаз (см. § V.8), при К = 2 (компоненты А и В) и при условии, что число внешних факторов, влияющих на равновесие системы, равно единице (температура), число степеней свободы системы в любой однофазной области (выше ликвидуса и ниже солидуса) равно двум: $C = K + n - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$. В этих областях можно менять в определенных пределах и состав системы, и ее температуру без изменения числа и вида фаз. Если рассматривать систему в ее двухфазной области (между ликвидусом и солидусом), то число степеней свободы сокра-

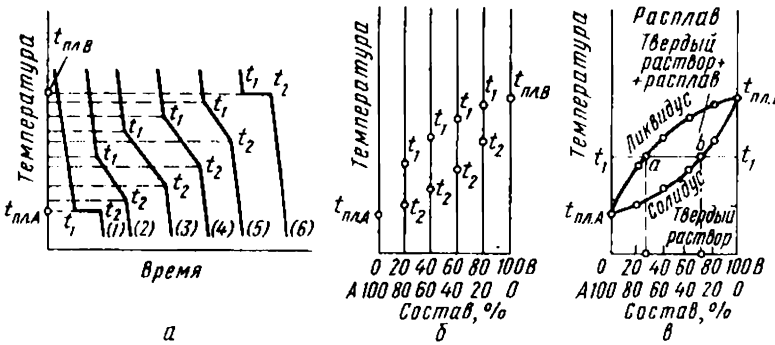


Рис. IX.7. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения: *а* — серия кривых охлаждения; *1* — чистый компонент А; *2* — 80% А и 20% В; *3* — 60% А и 40% В; *4* — 40% А и 60% В; *5* — 20% А и 80% В; *6* — чистый компонент В; *б* — температурные точки для построения диаграммы; *в* — диаграмма плавкости типа «твердый раствор» (неограниченная растворимость компонентов в жидкой фазе и твердом сплаве)

тится на единицу: $С = К + n - Ф = 2 + 1 - 2 = 1$. Это значит, что произвольно в этой области без нарушения числа и вида фаз можно изменять в известных пределах только одно условие — температуру или состав. Так, например, при некоторой температуре t_1 (рис. IX.7, *в*) расплав А+В представляет собой однородную жидкую фазу независимо от концентрации компонентов в определенных пределах ее изменения (вплоть до точки *а* на линии ликвидуса, отвечающей приблизительно 73 % А+27 %В), т. е. при температуре t_1 в жидком расплаве может быть 100 % А, 95 % А, 90 % А, 85 % А и т. д. Когда концентрация компонента А в смеси А+В равна примерно 73 %, в системе при температуре t_1 начинается процесс кристаллизации, появляется твердая фаза, состав которой отвечает точке *b* на кривой солидуса (30 % А + 70 % В). Итак, при любой концентрации компонента А в жидкой фазе (в пределах 30—73 %) расплав А+В при температуре t_1 распадается на две фазы: жидкую — состава, отвечающего точке *а*, и твердую — состава, отвечающего точке *b*. Если же в смеси А+В концентрация компонента А меньше 30 % (вплоть до 0 %), то при температуре t_1 эта смесь — однородный твердый сплав с содержанием компонента В от 70 до 100 %.

Твердые растворы. Диаграмма плавкости, представленная на рис. IX.7, *в*, соответствует неограниченной растворимости одного металла в другом как в жидкой фазе (расплаве), так и в твердой (сплаве). Подобные сплавы называются твердыми растворами с неограниченной растворимостью. Образованию сплавов, являющихся твердыми растворами, способствует близость химических свойств металлов, их атомных радиусов и типа кристаллической структуры. Например, твердые растворы с неограниченной растворимостью образуют золото с серебром.

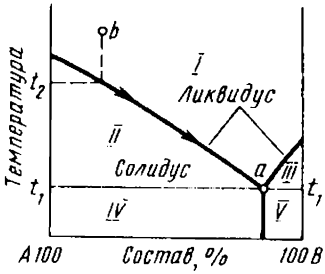


Рис. IX.8. Диаграмма плавкости сплава типа «механическая смесь компонентов A и B»

Механическая смесь компонентов. Эвтектический сплав. На рис. IX.8 представлена диаграмма плавкости сплава, являющегося механической смесью, состоящей из кристаллов компонента A и кристаллов компонента B. В жидкой фазе (расплаве) один металл неограниченно растворяется в другом, но в твердой фазе (сплаве) они не образуют твердых растворов. На этой диаграмме есть пять областей: область *I*, отвечающая однородной жидкой фазе (расплаву компонентов A+B, Ф=1), и области *II*, *III*, *IV* и *V*, отвечающие неоднородным двухфазным состояниям системы (Ф=2); *II* — твердая фаза компонента A+жидкая фаза расплава A+B; *III* — твердая фаза компонента B+жидкая фаза расплава A+B; *IV* — твердая фаза компонента A, вкрапленная в сплав эвтектического состава (см. ниже); *V* — твердая фаза компонента B, вкрапленная в сплав эвтектического состава. На кривой ликвидуса имеется резкий минимум (точка *a*), отвечающий $t=t_1$, и примерно 15 % компонента A и 85 % компонента B в смеси. Система состоит из трех равновесных фаз (Ф=3): одной жидкой (расплав A+B) и двух твердых (кристаллы A и кристаллы B).

Однородный расплав A+B (любая точка однофазной области) можно рассматривать как ненасыщенный раствор компонентов (A в B или B в A). Так, например, в точке *b* жидкая фаза состоит из 20 % B и 80 %A и является ненасыщенным раствором компонента A в компоненте B. При охлаждении этого расплава (по вертикали) до температуры t_2 обнаруживается выделение кристаллов компонента A. При этой температуре раствор становится насыщенным относительно металла A. Поскольку в процессе кристаллизации компонент A выделяется из расплава, жидкая фаза обогащается компонентом B в соответствии с кривой ликвидуса. Одновременно снижается температура кристаллизации. Все это происходит до тех пор, пока состав расплава и температура кристаллизации не достигнут минимума *a* на кривой ликвидуса. Расплав такого состава (эвтектический состав) насыщен и по компоненту A, и по компоненту B и поэтому затвердевает полностью. Температура t_1, при которой происходит затвердевание, называется *эвтектической точкой*. Это самая низкая температура, при которой еще может существовать жидкая смесь A+B. Сплав, содержащий 15 % A и 85 % B, называют *эвтектическим;* он представляет собой механическую смесь кристаллитов металлов A и B. При микроскопическом анализе такого сплава оба металла видны в форме хорошо различимых пластинок или слоев. Если в исходной жидкой фазе содержание компонента A более 15 %, под микроскопом видны отдельные

кристаллы А, которые выделяются при затвердевании первыми, окруженные кристаллизующейся позже эвтектикой. Если же содержание А в исходной жидкости менее 15 %, то в массе эвтектики видны первичные кристаллы В.

Согласно правилу фаз (см. § V.8) при К=2 (А и В) и n=1 (температура) число степеней свободы системы уменьшается при увеличении количества фаз. Соответственно при Ф=1 система бивариантна, при Ф=2 — моновариантна, а при Ф=3 — инвариантна (С=2+1—3=0). Это означает, что в однофазной области можно изменять как температуру, так и концентрацию без появления или исчезновения какой-либо фазы. Вдоль обеих ветвей линии ликвидуса и внутри каждой области на диаграмме, отвечающей двум фазам, система имеет одну степень свободы, т. е. если задана температура, то ей соответствует точно определенная концентрация компонентов в расплаве, и наоборот, если задана концентрация расплава, то точно известно, при какой температуре начнется процесс кристаллизации. Наконец, эвтектическая точка, отвечающая отсутствию степеней свободы, точно фиксирует условия (температуру и состав) сосуществования в системе трех фаз.

К числу сплавов, образующих эвтектику, принадлежат сплавы свинца с сурьмой, кадмия с висмутом, олова со свинцом*. Эвтектический состав сплава свинца с сурьмой: 13 % Sb и 87 % Pb; т. пл. 246 °С, в то время как т. пл. сурьмы 630 °С, а свинца 327 °С. Отсюда и применение сплавов свинца с сурьмой в качестве легкоплавких припоев (80—60 % Pb, до 2,5 % Sb, остальное Sn). Эвтектический сплав Sn—Pb состоит из 26,1 % Pb и 73,9 Sn; т. пл. 183,3 °С. Сплав олова со свинцом (90—50 % Sn, остальное Pb) тоже применяют как припой. Эвтектические сплавы олова и свинца широко используются как типографские и подшипниковые сплавы.

Сплавы типа эвтектических образуются, как правило, металлами, довольно близкими по своей природе, но имеющими различные формы кристаллических решеток. Так, олово и свинец — металлы главной подгруппы IV группы периодической системы элементов, но олово кристаллизуется в тетрагональной решетке с октаэдрической координацией атомов, а свинец — в гранецентрированной кубической решетке.

Химические соединения. Металлы, имеющие чаще всего несходную химическую природу и заметно отличающиеся по электроотрицательностям (например, Mg и Sb или Mg и Pb), образуют сплавы, относящиеся к химическим соединениям. Кривая ликвидуса на диаграмме плавкости подобного сплава (рис. IX.9) имеет не менее одного максимума (точка a)**. Максимум на диаграм-

---

* В последнем сплаве металлы частично растворяются друг в друге в твердом состоянии, что усложняет вид диаграммы плавкости.

** Число максимумов на кривой ликвидуса определяется количеством возможных химических соединений между компонентами А и В. Так, Na и Pb образуют четыре химических соединения: Na_4Pb, Na_2Pb, NaPb, Na_2Pb_3.

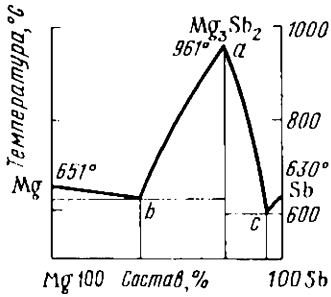


Рис. IX.9. Диаграмма плавкости типа «химическое соединение»

ме плавкости означает, что в системе образуется химическое соединение. Так, в системе Mg—Sb максимум на кривой ликвидуса отвечает температуре плавления образовавшегося химического соединения Mg_3Sb_2.

Диаграммы плавкости этого типа представляют собой как бы сочетание двух эвтектических диаграмм (см. рис. IX.8). Минимумы на кривой ликвидуса (точки *b* и *c* на рис. IX.9) соответствуют эвтектикам, образованным в системах Mg — Mg_3Sb_2 и Mg_3Sb_2—Sb.

Химические соединения металлов друг с другом называют также интерметаллическими соединениями. Они имеют обычно сложную кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Свойства этих соединений также существенно отличаются от свойств исходных металлов. Так, кристаллы интерметаллических соединений почти всегда хрупки, характеризуются низкими значениями электрической проводимости и теплопроводности. Все это подтверждает смешанные межатомные связи в кристаллах (металлическую, ковалентную и ионную). Многие интерметаллические соединения отличаются высокими теплотами образования и химической стойкостью.

В дополнение к термическому анализу часто проводят микроскопическое исследование. Суть этого метода состоит в том, что механическим шлифованием и полированием достигается зеркальная поверхность образца, которую изучают под микроскопом после обработки травителем. Травитель выбирается так, чтобы он растворял преимущественно один компонент сплава. Выявленная таким образом структура сплава имеет определенный вид для каждого взаимодействия металлов между собой.

Рентгеноструктурный анализ — это метод исследования внутренней структуры кристаллов; с его помощью определяют расстояния между соседними атомами в кристаллической решетке металлов и устанавливают тип кристаллической решетки.

§ IX.3. ДВОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Двойными называют двухэлементные соединения типа гидридов, оксидов и т. п. По виду химической связи между атомами A и B двойные соединения бывают: ионные (LiF), ковалентные (H_2S), металлические (AgZn), а также со смешанной химической связью. Физические и химические свойства двойных соединений прежде всего зависят от вида химической связи между атомами. Так, например, ионные двойные соединения (KCl, NaCl и др.) являются электролитами, их расплавы и водные растворы

характеризуются ионной электрической проводимостью. С другой стороны, металлические двойные соединения (AgZn, AgHg и др.) являются проводниками 1-го рода и характеризуются электронной электрической проводимостью.

В соответствии с периодическим законом Д. И. Менделеева в свойствах однотипных двойных соединений элементов проявляется определенная периодичность. С этой точки зрения показательно уменьшение доли ионной связи в оксидах элементов II и III периодов при движении в периоде слева направо:

	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
Степень ионности химической связи, %	80	33	24	11	5

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Степень ионности химической связи, %	81	35	31	23	13	6	1

Двойные химические соединения могут иметь постоянный и переменный состав. Постоянный состав имеют вещества в газообразном состоянии, молекулярные жидкости и кристаллы. Число атомов в молекулах выражается целочисленными индексами в химических формулах, например NH_3, CO_2, H_2O и т. д.

Твердые соединения с атомными, металлическими и ионными кристаллическими решетками могут иметь переменный состав. Химический состав этих веществ может изменяться в определенных пределах*, например оксид титана в зависимости от условий получения имеет состав от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,9}$.

Теория соединений переменного состава базируется на представлениях о строении реальных кристаллов. Принято считать, что в идеальных кристаллах атомы или ионы занимают все узлы кристаллической решетки и в то же время вне узлов решетки атомов или ионов нет. Однако на практике свойства твердых тел не всегда отвечают представлениям об идеальных кристаллах. В реальных кристаллах может нарушаться система заполнения атомами или ионами узлов кристаллических решеток. Например, в бинарном кристалле AB могут быть незаняты некоторые узлы решетки атомами (ионами) A или B; в то же самое время избыточные атомы (ионы) A или B могут оказаться в междоузлиях кристалла. Например, в кристаллической решетке диоксида титана часто недостает атомов кислорода и формула соединения отвечает составу $TiO_{1,9}$.

Соединения постоянного состава получили название *дальтонидов*, переменного состава — *бертоллидов*.

Следует отметить, что стехиометрические законы химии (постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений) справедливы только для дальтонидов.

* У многих твердых соединений, не имеющих молекулярной решетки, отклонения от стехиометрии ничтожно малы.

Водородные соединения. К числу двойных соединений относятся соединения металлов и неметаллов с водородом.

Степень окисления водорода в соединениях с неметаллами (H_2O, H_2S и т. д.) всегда равна +1. Химическая связь между атомами в молекулах ковалентная полярная.

Сродство неметаллов к водороду возрастает в периодах слева направо, а в подгруппах снизу вверх. Мерой химического сродства между элементами является энергия Гиббса образования соединения $\Delta G_{обр}$: чем отрицательнее величина $\Delta G_{обр}$, тем более устойчиво соединение:

Соединение	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	+57,2	+12,5	+33,3	−95,3

Соединение	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	−296,6	−95,3	−53,5	+1,3

Степень окисления водорода в соединениях с металлами (NaH, KH и др.) равна −1. Гидриды металлов могут быть ионными, металлическими и ковалентными.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, магния и некоторых лантаноидов представляют собой солеобразные соединения с ионной структурой (содержат ион H^-). В расплавленном состоянии они обладают ионной проводимостью. Для них характерна высокая восстановительная способность. Они активно взаимодействуют с водой с выделением водорода:

$$KH + HOH = KOH + H_2$$

При взаимодействии с влажным воздухом ионные гидриды металлов могут воспламеняться. Они применяются для восстановления оксидов металлов до металла, получения металлических порошков и водорода.

Гидриды переходных металлов по внешнему виду и некоторым свойствам подобны металлам. Характер химической связи в этих гидридах близок к металлической. Они также обладают восстановительными свойствами, но менее активны, чем ионные гидриды. Большинство из них с водой взаимодействует слабо.

Гидриды бериллия, алюминия, олова, свинца, металлов подгрупп галлия и цинка имеют ковалентные химические связи. Они термически малоустойчивы. Легко реагируют с окислителями.

Оксиды. К числу оксидов относятся соединения элементов с кислородом, в которых степень окисления кислорода −2*. Существуют также пероксиды, содержащие ионы O_2^{2-} (Na_2O_2, BaO_2) и O_2^- (KO_2).

Различают основные, кислотные и амфотерные оксиды. Основные (или солеобразные) оксиды характеризуются ионной или

* В соединении фтора с кислородом F_2O степень окисления кислорода +2. Это соединение следует называть фторидом кислорода.

сильно полярной химической связью (Na_2O, CaO и др.). При взаимодействии с водой образуют гидроксиды — основания:

$$Na_2O+H_2O=2NaOH$$

Оксиды неметаллов и малоактивных металлов характеризуются ковалентной химической связью и обладают кислотным характером (CO_2, SO_3, P_2O_5). При взаимодействии с водой образуют кислоты, например:

$$SO_3+H_2O=H_2SO_4$$

Промежуточное положение занимают амфотерные оксиды (Al_2O_3, SnO). Кислотные свойства оксидов элементов одного периода растут с увеличением порядкового номера элемента и его степени окисления.

Оксиды получают окислением элементов кислородом и термическим разложением солей или гидроксидов, например:

$$2Ba+O_2=2BaO$$
$$CaCO_3=CaO+CO_2$$
$$Cu(OH)_2\rightarrow CuO+H_2O$$

Сульфиды — соединения серы с металлами и электроположительными неметаллами — $Э_2S_n$, где n — степень окисления элемента Э. Степень окисления серы в сульфидах равна —2. Важнейшим сульфидом является сероводород. Это токсичное вещество с неприятным запахом. Сероводород входит в состав природного газа некоторых месторождений, поэтому разрабатываются экономически оправданные методы отделения сероводорода от других газов с получением водорода и серы. Сульфиды металлов, являясь солями слабой сероводородной кислоты ($K_{д1,298}=0{,}87\cdot10^{-7}$), подвергаются гидролизу, приводящему к увеличению pH среды:

$$Na_2S+HOH\rightleftarrows NaHS+NaOH$$

Сульфиды металлов — кристаллические вещества с ионными, ионно-ковалентными и ковалентно-металлическими связями. По мере уменьшения разности электроотрицательности серы и металла снижается доля ионности связи. У сульфидов некоторых d-элементов, например SnS_2, проявляются полупроводниковые свойства.

Сульфиды получают взаимодействием серы с металлами, H_2S с неметаллами, их оксидами или солями, восстановлением сульфатов металлов.

Галлогениды — соединения галогенов с менее электроотрицательными элементами, в которых степень окисления галогена равна —1. Общая формула галогенидов $ЭHal_n$, где n — степень окисления элемента Э. С уменьшением разности электроотрицательности между элементом и галогеном связь в соединениях изменяется от ионной (у галогенидов щелочных металлов) к ионно-ковалентной (у переходных металлов) и к ковалентной

(у неметаллов). Соответственно изменяются химические свойства галогенидов от типичных солей (галогениды металлов) к кислотообразующим (галогениды фосфора, кремния, мышьяка и др.).

Галогениды получают взаимодействием галогенов с простыми веществами, галогеноводородных кислот с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, сульфидами и др.

Галогениды широко применяются в технике, например для получения хлора и щелочи (NaCl), веществ высокой чистоты (TiI_4, ZrI_4 и др.), в фотографии (галогениды серебра) и т. д.

Нитриды — соединения азота с металлами и более электроположительными неметаллами. Нитриды неметаллов — вещества с ковалентной связью. Они являются диэлектриками или полупроводниками. Нитриды щелочных и щелочноземельных металлов — солеобразные вещества, реагирующие с кислотами и подвергающиеся гидролизу:

$$Ca_3N_2+8H_2O=2NH_4OH+3Ca(OH)_2$$

Нитриды переходных металлов IV—V групп — металлоподобные химически устойчивые соединения. Для них характерны высокие твердость и температура плавления (TiN, ZrN, HfN) а для некоторых — сверхпроводимость (NbN).

Нитриды широко применяются в технике, как абразивы (β-BN), огнеупоры (AlN, Si_3N_4), сверхпроводники (NbN), диэлектрики (AlN), а также входят в состав антикоррозионных и термостойких покрытий (AlN, TiN) и др.

Карбиды — это соединения углерода с металлами, кремнием, бором. Карбиды щелочных, щелочноземельных элементов (ацетилениды) представляют собой солеподобные соединения с ионным типом связи между углеродом и элементом (кратность связи между атомами углерода равна трем). Поэтому при их взаимодействии с водой образуется ацетилен:

$$CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2$$

К солеподобным также относятся карбиды алюминия и некоторых других активных металлов. Они также разлагаются водой с образованием углеводородов:

$$Al_4C_3+12H_2O=4Al(OH)_3+3CH_4$$

При пропускании ацетилена через растворы, содержащие ионы Cu^+, Ag^+ Au^+, Hg^{2+}, образуются ацетилениды (Cu_2C_2, Ag_2C_2 и т. д.), которые при ударе и нагревании разлагаются со взрывом. Карбиды *d*-элементов IV—VII групп и группы железа относятся к металлоподобным соединениям, у которых в узлах кристаллических решеток находятся ионы металла, а в пустотах решеток — атомы углерода. Это соединения переменного состава, характеризующиеся электрической проводимостью, высокими твердостью и температурой плавления. Например, температура плавления TaC равна 3900 °C, а сплава (HfC — 20 % и TaC — 80 %) — 4400 °C. Карбиды обладают химической

стойкостью. Так, карбиды тантала, ниобия и гафния не реагируют даже с царской водкой.

Карбиды кремния, бора и бериллия представляют собой ковалентные соединения и обладают высокой твердостью, жаро- и химической стойкостью.

Карбиды обычно получают взаимодействием простых веществ или оксидов с углеродом в вакууме, в инертных или восстановительных средах.

Применение карбидов весьма разнообразно. Они используются в качестве абразивных материалов (B_4C), огнеупоров (B_4C, TaC), полупроводниковых материалов (B_4C), поглотителей нейтронов в ядерных реакторах (B_4C), металлокерамических твердых сплавов (W_2C, TiC, TaC), как легирующие добавки при получении жаропрочной стали. Карбид кальция применяется для получения ацетилена.

§ IX.4. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП I И II ГРУПП

В главных подгруппах I и II групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева расположены *s*-элементы: Li и его электронные аналоги (Na, K, Rb, Cs, Fr) — элементы ns^1; Be и его электронные аналоги (Mg, Ca, Sr, Ba и Ra) — элементы ns^2.

Элементы подгруппы лития. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций — щелочные металлы, так как гидроксиды натрия и калия издавна называют щелочами.

Атомы щелочных металлов имеют единственный валентный электрон (ns^1 ↿) и поэтому в соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, степень их окисления равна + 1.

Простые вещества — литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций — мягкие серебристо-белые металлы (за исключением золотисто-желтого цезия). Франций радиоактивен, стабильных изотопов не имеет. Наиболее долгоживущий изотоп ^{212}Fr ($T_{1/2}$ = =20 мин) образуется при облучении урана протонами. Свойства франция изучены недостаточно, так как заметных количеств этого металла накопить не удается.

Ниже приведены некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства атомов щелочных металлов и соответствующих простых веществ:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268
Энергия ионизации $Э^0 - Э^+$, эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
Радиус иона, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
Плотность, г/см^3	0,53	0,97	0,85	1,5	1,9

Температура плавления, °С	179	98	63	39	29
Твердость (алмаз = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Стандартный электронный потенциал $Э^+/Э$, В	−3,05	−2,71	−2,92	−2,93	−2,92

Эти константы показывают, что щелочные металлы относятся к числу легких (Li, Na и K легче воды) и очень мягких металлов (режутся ножом). Низкие значения энергии ионизации характеризуют высокую восстановительную активность щелочных металлов. Все они энергично разлагают воду, выделяя водород:

$$Li + H_2O \rightarrow LiOH + {}^1/_2H_2$$

Взаимодействие калия с водой сопровождается самовоспламенением выделяющегося водорода, а рубия и цезия — взрывом.

Оксиды и гидроксиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Гидроксиды ЭОН в водных растворах ионизированы практически нацело и являются наиболее сильными основаниями — щелочами.

Подавляющее большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Литий взаимодействует с кислородом и азотом при комнатной температуре, образуя оксид Li_2O и нитрид Li_3N. При температуре 200 °С литий воспламеняется. При нагревании он реагирует с серой, углеродом, водородом и другими неметаллами, а с галогенами соединяется при обычных условиях. С металлами литий образует интерметаллические соединения*.

Литий придает сплавам ряд очень ценных свойств. Например, введение 2 % Li в техническую медь заметно увеличивает ее электрическую проводимость, а у сплавов Al с содержанием 1 % Li повышаются коррозионная стойкость и механическая прочность. Важнейшей областью применения лития является атомная энергетика (см. § XV.3).

Натрий при взаимодействии с кислородом образует пероксид Na_2O_2. Оксид Na_2O получают косвенным путем:

$$Na_2O_2 + 2Na \rightarrow 2Na_2O$$

При сплавлении натрия с серой образуются полисульфиды (Na_2S_2, Na_2S_3 и т. д.). С многими металлами натрий образует интерметаллические соединения ($NaSn_6$, $NaSn_4$, $NaSn_3$ и т. д.), с некоторыми — твердые растворы, а с калием — эвтектический сплав (24 % Na и 76 % K) с температурой плавления 12,6 °С, который применяют в атомных реакторах как жидкий теплоноситель, так как он обладает высокими теплоемкостью и теплопроводностью.

Калий, рубидий и цезий самовоспламеняются на

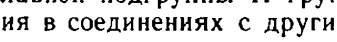
* Атомный радиус Li заметно отличается от атомных радиусов его электронных аналогов, поэтому Li образует с ними эвтектические сплавы.

воздухе, а также в атмосфере фтора и хлора, а взаимодействие их с жидким бромом сопровождается сильным взрывом.

Вследствие высокой активности рубидия и цезия их атомы легко теряют электроны под действием света (фотоэффект), поэтому Rb и Cs широко применяются для изготовления фотокатодов, используемых в измерительных схемах, устройствах звуковоспроизведения оптических фонограмм, в передающих телевизионных трубках и др.

Элементы подгруппы бериллия. Эти элементы, за исключением бериллия и магния, называют щелочноземельными, так как растворы их гидроксидов обладают свойствами щелочей, а оксиды сходны с Al_2O_3 и оксидами других металлов, в прошлом называемых «землями».

Атомы металлов подгруппы Be имеют во внешнем электронном слое два спаренных *s*-электрона ns^2  . При возбуждении атомов один *s*-электрон переходит на *p*-подуровень



поэтому металлы главной подгруппы II группы двухвалентны и степень их окисления в соединениях с другими элементами равна +2.

Бериллий — металл серо-стального цвета, твердый и хрупкий. Магний — белый металл; его матовость объясняется образованием на воздухе оксидной пленки. Он мягче и пластичнее бериллия. Кальций и его аналоги (Sr, Ba и Ra) — серебристо-белые металлы, покрывающиеся на воздухе желтоватой пленкой в результате образования оксидов и нитридов.

Ниже приведены некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства атомов рассматриваемых элементов и соответствующих простых веществ:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^{2+}$, эВ	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Радиус иона, нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,133	0,144
Плотность, г/см^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~6
Температура плавления, °С	1284	651	850	770	710	960*
Температура кипения, °С	2970	1107	1480	1380	1640	1536
Твердость (алмаз = 10)	6	2,6	2,2	1,8	2,0	—
Стандартный электродный потенциал $Э^{2+}/Э$, В	−1,70	−2,36	−2,87	−2,83	−2,90	—

* В справочной литературе приводится и другая $t_{пл}$ радия, а именно ~700°С.

Эти константы показывают, что в ряду рассматриваемых элементов, как и в других главных подгруппах, с увеличением порядкового номера Z энергия ионизации атомов уменьшается, радиусы атомов и ионов увеличиваются, металлические признаки химических элементов усиливаются. Наряду с этим зависимость свойств простых веществ ($t_{пл}$, $t_{кип}$, плотность и др.) от Z имеет более сложный характер. Это связано с тем, что при переходе от магния к кальцию и от стронция к барию происходит изменение структуры кристаллических решеток металлов: Be и Mg кристаллизуются по типу гексагональной решетки (плотнейшая упаковка), Ca и Sr — кубической гранецентрированной, а Ba — кубической объемно-центрированной.

Б е р и л л и й отличается от Mg и остальных металлов своей подгруппы высокими температурами плавления и кипения, значительной твердостью, малой электрической проводимостью и меньшим, чем у остальных металлов этой подгруппы, отрицательным значением стандартного электродного потенциала. Таким образом металлические свойства у бериллия выражены слабее, чем у магния и других *s*-металлов II группы. Этим объясняется и то, что ион Be^{2+} неизвестен ни в растворе, ни в кристаллах. Для бериллия характерны как катионы, так и анионы типа: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Be(OH)_4]^{2-}$ и т. п.

По химическим свойствам бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в периодической системе) и является типичным амфотерным элементом. Защитная оксидная пленка препятствует взаимодействию бериллия с водой, но, подобно алюминию, Be взаимодействует с водой в присутствии кислот и щелочей, растворяющих оксид бериллия:

$$Be + 4H_2O + 2H^+ = [Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2$$
$$Be + 2H_2O + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-} + H_2$$

В концентрированных холодных H_2SO_4 и HNO_3 бериллий, так же как и алюминий, пассивируется.

Соединения бериллия ядовиты!

Бериллий используют для легирования сплавов; добавка его придает сплавам повышенную коррозионную стойкость, высокую прочность и твердость. Наиболее ценными являются сплавы меди с бериллием Cu—Be (бериллиевые бронзы), содержащие до 2,5 % Be. Сплавы, легированные бериллием, применяют в самолетостроении, электротехнике и др. Бериллий, являясь высококачественным замедлителем и отражателем нейтронов, широко применяется в высокотемпературных ядерных реакторах. Через тонкие пластины бериллия легко проникают рентгеновские лучи, поэтому его используют для изготовления «окон» рентгеновских трубок.

У м а г н и я металлические свойства выражены сильнее, чем у бериллия. В частности, он более склонен к образованию ионных связей; ион Mg^{2+} вполне устойчив и в растворах, и в кристаллах солей. Магний мягче и пластичнее бериллия.

Магний легко окисляется галогенами при комнатной температуре, а при нагревании — серой и азотом. Реакция горения магния сопровождается образованием оксида MgO, тугоплавкого вещества (т. пл. 2800 °С), получившего название жженой магнезии. Мелкокристаллический MgO химически активен (поглощает CO_2, растворяется в кислотах), но при сильном прокаливании становится очень твердым и теряет химическую активность.

Гидроксид $Mg(OH)_2$ проявляет только основные свойства ($K_{д.п}=2{,}5\cdot10^{-3}$); в воде растворяется незначительно (растворимость при 20 °С—$5\cdot10^{-4}$ моль/л).

Магний в основном используется для производства сверхлегких сплавов. Наиболее важный сплав магния — «электрон» (3—10 % Al, 0,2—3 % Zn, остальное Mg) благодаря прочности и малой плотности ($\sim$1,8 г/см^3) широко применяется в авиастроении и ракетной технике.

Щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba и Ra характеризуются высокой восстановительной активностью и энергично взаимодействуют с большинством неметаллов уже при комнатной температуре. Поэтому щелочноземельные металлы в отличие от Be и Mg хранят под керосином в запаянных сосудах или в плотно закрывающихся металлических банках.

Оксиды CaO, SrO и BaO при взаимодействии с водой образуют растворимые гидроксиды $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$.

Высокая активность щелочноземельных металлов проявляется и в их способности непосредственно соединяться с водородом.

Металлические Ca, Sr, Ba и Ra применяются не так широко, как Mg. Кальций применяют при получении сплавов, например сплавы свинца с кальцием используются в аккумуляторах. Стронций применяют при выплавке бронз для их очистки от вредных примесей и в электровакуумной технике (геттер).

При ядерных испытаниях образуется радиоактивный изотоп стронция ^{90}Sr, представляющий большую опасность для здоровья и жизни.

Применение бария аналогично применению стронция: газопоглотитель (геттер) в вакуумной технике и добавка к некоторым сплавам для освобождения их от растворенных оксидов и сульфидов (барий образует с кислородом и серой нерастворимые в расплавленном металле соединения).

В отличие от ограниченного применения щелочноземельных металлов, вследствие их высокой химической активности, соединения Ca, Sr, Ba и Ra используются очень широко. Особенно разнообразное применение находят соединения кальция.

Природные соединения кальция применяются в производстве *вяжущих материалов*. К вяжущим материалам относятся цемент, гипс, известь и др. Это порошкообразные вещества, которые образуют при смешивании с водой пластичную массу, затвердевающую со временем. Вяжущие материалы применяются в строительном деле для изготовления бетона и приготовления строительных растворов.

§ IX.5. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

К *p*-элементам III группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся: бор B, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Электронная конфигурация атомов ns^2np^1.

Ниже сопоставлены некоторые константы, характеризующие свойства атомов *p*-элементов рассматриваемой группы и соответствующих металлических веществ:

	B	Al	Ga	In	Tl
Радиус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	8,3	5,98	6,0	5,8	6,1
Радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Плотность, г/см^3	—	2,7	5,9	7,4	11,85
Температура плавления, °C	2300	660	29,8	156,4	303
Стандартный электродный потенциал $Э^{3+}/Э$, В		−1,66	−0,53	−0,34	+0,72*

На свойствах *p*-элементов III группы сказывается *d*-сжатие (Al располагается в периодической системе в малом III периоде, а Ga, In и Tl в больших периодах непосредственно после *d*-элементов). Так, от Al к Ga атомный радиус несколько уменьшается, а первый ионизационный потенциал возрастает. На свойствах атомов таллия, кроме того, сказывается и *f*-сжатие. Именно поэтому радиус атома Tl близок радиусу атома In, а энергия ионизации несколько выше.

Бор. В соответствии с электронной структурой атома ($1s^22s^22p^1$) бор может быть одновалентным (один неспаренный электрон на энергетическом 2*p*-подуровне). Однако для бора наиболее характерны соединения, в которых он трехвалентен (при возбуждении атома три неспаренных электрона в энергетических 2*s*- и 2*p*-подуровнях).

Свободная 2*p*-орбиталь в возбужденном атоме бора обусловливает акцепторные свойства многих его соединений, в которых три ковалентные связи образованы по обменному ковалентному механизму (например, BBr_3). Эти соединения склонны к присоединению частиц с электронно-донорными свойствами, т. е. к образованию еще одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например:

$$BBr_3 + Br^- = [BBr_4]^-$$

Известны два изотопа бора: $^{10}_{5}B$ (19,6 %) и $^{11}_{5}B$ (80,4 %). Ядра атомов изотопа ($^{10}_{5}B$) легко поглощают нейтроны:

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n = ^{4}_{2}He + ^{7}_{5}Li$$

* Для таллия стандартный потенциал $E^0_{298,Tl^+/Tl} = -0{,}34$ В.

Способность бора поглощать нейтроны обусловливает его применение в ядерной энергетике: из борсодержащих материалов делают регулирующие стержни ядерных реакторов.

Кристаллы бора черного цвета; они тугоплавки (т. пл. 2300 °С), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1{,}55$ эВ). Электрическая проводимость бора, как и других металлов, мала и несколько возрастает при повышении температуры.

При комнатной температуре бор химически инертен и взаимодействует непосредственно только с фтором; при нагревании бор окисляется хлором, кислородом и некоторыми другими неметаллами. Например:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$
$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3$$

В соединениях с неметаллами степень окисления бора $+3$; все эти соединения ковалентны.

Триоксид бора B_2O_3 — кристаллическое вещество (т. пл. 450 °С, т. кип. 2250 °С), характеризующееся высокими значениями энтальпии и энергии Гиббса образования. При взаимодействии с водой B_2O_3 переходит в борную кислоту:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

H_3BO_3 — очень слабая ($K_д \approx 10^{-9}$) одноосновная кислота. Электролитическая диссоциация H_3BO_3 с отщеплением только одного иона H^+ объясняется уже описанными ранее акцепторными свойствами бора: свободная $2p$-орбиталь атома бора предоставляется электронному донору OH^-, образующемуся при диссоциации молекул H_2O. Процесс протекает по схеме

$$H_3BO_3 + H_2O = H[B(OH)_4] = H^+ + [B(OH)_4]^-$$

Комплексный анион $[B(OH)_4]^-$ имеет тетраэдрическую структуру (sp^3-гибридизация электронных орбиталей).

Акцепторные свойства бора в соединениях со степенью окисления $+3$ проявляются и в химии его галогенидов. Так, например, легко осуществимы реакции

$$BF_3 + F^- = [BF_4]^-$$
$$BF_3 + NH_3 = [F_3BNH_3]$$

в которых химическая связь между BF и F^- или NH_3 образуется по донорно-акцепторному механизму. Свойство галогенидов бора быть акцепторами электронов обусловливает их широкое применение как катализаторов в реакциях синтеза органических соединений.

Непосредственно с водородом бор не взаимодействует, а с металлами образует бориды — обычно нестехиометрические соединения Me_4B, Me_2B, MeB, Me_3B_4, MeB_2 и MeB_6.

Гидриды бора (бораны) очень ядовиты и имеют весьма неприятный запах. Их получают косвенным путем, чаще всего

при взаимодействии химически активных боридов с кислотами или галогенидов бора с гидридами щелочных металлов:

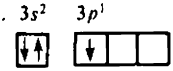
$$6MgB_2 + 12HCl = H_2 + 8B + B_4H_{10} + 6MgCl_2$$
$$8BF_3 + 6LiH = B_2H_6 + 6LiBF_4$$

Простейшее соединение бора с водородом BH_3 в обычных условиях не существует. sp^2-Гибридизация электронных орбиталей в атоме бора приводит к координационной ненасыщенности частицы BH_3, вследствие чего происходит объединение двух таких частиц в молекулу диборана: $2BH_3 = B_2H_6$ ($\Delta G^0_{298} = -127$ кДж/моль).

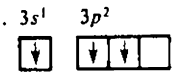
В диборане B_2H_6 бор находится в состоянии sp^3-гибридизации, причем у каждого атома бора одна из четырех гибридных орбиталей пуста, а три другие перекрыты s-орбиталями атомов водорода. Связи между группами BH_3 в молекуле B_2H_6 образуются по типу водородной связи за счет смещения электронной плотности от одного атома водорода группы BH_3 к пустой орбитали другой группы BH_3. Известны и другие бораны, которые можно представить двумя рядами B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}.

Бориды s-металлов химически активны и часто используются для получения смеси боранов при обработке кислотами. Большинство боридов d- и f-металлов жаростойки, очень тверды, химически устойчивы. Их широко используют непосредственно в виде сплавов для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин. Некоторые бориды применяют для изготовления катодов электронных приборов.

А л ю м и н и й. Электронная конфигурация атома алюминия выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^1$. На внешнем электронном слое атома есть один неспаренный электрон:



Поэтому алюминий может проявлять валентность, равную единице. Однако эта валентность для алюминия не характерна. Во всех устойчивых соединениях степень окисления алюминия равна +3. Валентность, равная трем, отвечает возбужденному состоянию атома Al:



По своей распространенности алюминий занимает четвертое место среди всех элементов (после O, H и Si) и является самым распространенным в природе металлом. Основная масса алюминия сосредоточена в алюмосиликатах: полевых шпатах, слюдах и др.

Алюминий — серебристо-белый легкий и чрезвычайно пластичный металл, обладающий высокой теплопроводностью и электрической проводимостью.

Алюминий химически активен; с хлором и бромом он реагирует при комнатной температуре, а с иодом — при нагревании или в присутствии воды как катализатора. При 800 °С алюминий взаимодействует с азотом, а при 2000 °С — с углеродом. Алюминий проявляет высокое химическое сродство к кислороду ($\Delta G^0_{298} = -1582$ кДж/моль):

$$2Al + 1\frac{1}{2}O_2 = Al_2O_3,\ \Delta H^0_{298} = -1650 \text{ кДж/моль}.$$

На воздухе алюминий покрывается очень прочной тончайшей (10^{-8} м) оксидной пленкой, которая несколько ослабляет металлический блеск алюминия. Благодаря оксидной пленке поверхность алюминия приобретает высокую коррозионную стойкость. Это прежде всего проявляется в индифферентности алюминия к воде и водяному пару. Вследствие образования защитной пленки алюминий устойчив по отношению к концентрированным азотной и серной кислотам. Эти кислоты на холоду пассивируют алюминий. Склонность к пассивированию позволяет повышать коррозионную стойкость алюминия путем обработки его поверхности сильными окислителями (например, $K_2Cr_2O_7$) или с помощью анодного окисления. При этом толщина оксидной пленки возрастает до $3\cdot10^{-5}$ м. При высоких температурах прочность защитной пленки резко снижается. Если механическим воздействием снять оксидную пленку, алюминий становится крайне реакционноспособным. Он энергично взаимодействует с водой и водными растворами кислот и щелочей, вытесняя водород и образуя катионы или анионы. Взаимодействие алюминия с растворами кислот протекает по уравнению реакции

$$Al + 6H_2O + 3H^+ = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 1\frac{1}{2}H_2$$

а с растворами щелочей

$$Al + 3H_2O + OH^- = [Al(OH)_4]^- + 1\frac{1}{2}H_2$$

Катионы и анионы алюминия легко переходят друг в друга при изменении pH раствора:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 4OH^- = [Al(OH)_4]^- + 6H_2O$$
$$[Al(OH)_4]^- + 4H^+ + 2H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

В растворе могут образовываться и смешанные соединения, например $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$. Последнее легко (особенно при нагревании) дегидратируется и переходит в гидроксид $Al(OH)_3$:

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3] = Al(OH)_3 + 3H_2O$$

Широчайшее применение алюминия в технике основано на его ценных физических и химических свойствах и большой распространенности в земной коре. Вследствие высокой электрической проводимости ($4\cdot10^{-5}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) и малой плотности он

используется для изготовления электрических проводов. Высокая пластичность алюминия позволяет изготовлять из него тончайшую фольгу, которую применяют в конденсаторах и заменяют алюминием свинец в оболочках кабелей. Из-за ненамагничиваемости сплавы алюминия применяются в радиотехнике.

Основная масса алюминия используется для получения легких сплавов — дуралюмина (94% Al, остальное Cu, Mg, Mn, Fe и Si), силумина (85—90 % Al, 10—14 % Si, остальное Na) и др. Алюминий применяется, кроме того, как легирующая добавка к сплавам для придания им жаростойкости. Алюминий и его сплавы занимают одно из главных мест как конструкционные материалы в самолетостроении, ракетостроении, машиностроении и т. п. Коррозионная стойкость алюминия (особенно анодированного) значительно превосходит коррозионную стойкость стали. Поэтому его сплавы используются как конструкционные материалы и в судостроении. С *d*-элеметами алюминий образует химические соединения — интерметаллиды (алюминиды): NiAl, Ni_3Al, CoAl и др., которые используются в качестве жаропрочных материалов. Алюминий применяется в алюминотермии для получения ряда металлов и для сварки термитным методом. Алюминотермия основана на высоком сродстве алюминия к кислороду. Например, в реакции, протекающей по уравнению

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe$$

выделяется около 3500 кДж теплоты и развивается температура до 3000 °С.

Оксид алюминия известен в виде нескольких модификаций. Наиболее устойчивой является α-Al_2O_3. Эта модификация встречается в земной коре в виде минерала корунда, из которого готовят шлифовальные диски и наждачные порошки. Применение корунда в качестве абразивного материала основано на его высокой твердости, уступающей лишь твердости алмаза, карборунда SiC и боразона BN. Сплавлением Al_2O_3 с Cr_2O_3 получают искусственные рубины. Из них изготовляют опорные камни в точных механизмах. В последнее время искусственные рубины применяют в квантовых генераторах (лазерах). Изделия из Al_2O_3 используют как огнеупоры и диэлектрики.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — полимерное соединение. Он имеет слоистую кристаллическую решетку. Каждый слой состоит из октаэдров $Al(OH)_6$ (рис. IX.10); между слоями действует водородная связь. Получаемый по обменной реакции гидроксид алюминия — студенистый белый осадок, хорошо растворимый в кислотах и щелочах. При стоянии осадок «стареет» и теряет свою химическую активность. При прокаливании гидроксид теряет воду и переходит в оксид Al_2O_3. Одна из форм дегидратированного гидроксида — алюмогель используется в технике в качестве адсорбента.

Чрезвычайно большой интерес представляют соединения алю-

миния — цеолиты, относящиеся к алюмосиликатам. Их состав может быть выражен общей формулой $Me_xЭ_yO_{2y} \cdot nH_2O$, где Me—Ca или Na (реже Ba, Sr, K); Э — Si и Al в переменном соотношении. В кристаллах цеолитов имеются каналы, в которые могут внедряться молекулы H_2O. Содержание воды в цеолитах колеблется в широких пределах в зависимости от давления водяного пара. Цеолиты способны обменивать содержащуюся в них воду на другие жидкости (спирт и т. п.). При осторожном нагревании вода из цеолитов постепенно удаляется. Но даже полное обезвоживание не приводит к разрушению кристаллов цеолитов. Катионы Ca^{2+} или Na^+ в цеолитах образуют диффузионный слой; они не закреплены в кристаллической решетке, а вместе с водой располагаются в пустотах кристалла. Это объясняет наличие у цеолитов важных для технических целей катионообменных свойств. Возможность замены одних катионов другими позволяет применять цеолиты в качестве ионообменников.

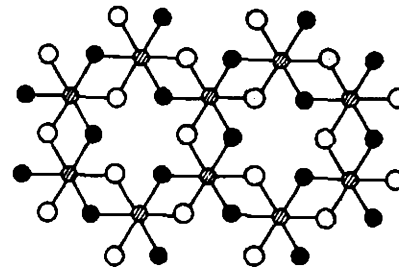


Рис. IX.10. Структура слоя, образованного октаэдрическими структурными единицами AB_6, соединением AB_3

Ряд искусственных цеолитов используется в качестве так называемых молекулярных сит. Кристаллы последних характеризуются наличием узких каналов диаметром от $3 \cdot 10^{-10}$ до $13 \cdot 10^{-10}$ м. Молекулярные сита поглощают вещества, молекулы которых могут войти в эти отверстия.

Например, молекулярное сито с диаметром отверстия $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ м может поглощать молекулы H_2, O_2, N_2, но не поглощает более крупные молекулы CH_4 или Ar. С помощью молекулярных сит можно разделять углеводороды, производить осушку газов и т. п.

Галлий, индий и таллий в виде простых веществ — легкоплавкие серебристо-белые металлы. Физические и химические свойства Ga, In и Tl заметно отличаются от свойств Al, несмотря на сходство электронной структуры внешнего энергетического уровня атомов рассматриваемых элементов.

Здесь, видимо, сказывается разница в электронной структуре предвнешнего энергетического уровня атомов Al: $(n-1)\,s^2\,(n-1)\,p^6$ с одной стороны и атомов Ga, In и Tl — с другой: $(n-1)\,s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$.

Степень окисления галлия и индия в устойчивых соединениях равна +3. Для таллия более характерна степень окисления +1. Соединения таллия, в которых степень окисления металла равна +3, являются сильными окислителями.

Галлий имеет широкий температурный интервал существования жидкого состояния. Низкая температура плавления (около

30 °C), высокая температура кипения (2205 °C) позволяют применять жидкий галлий для изготовления манометров.

Индий равномерно отражает световые волны всех длин и поэтому используется в точном приборостроении для изготовления зеркал. Кроме того, In входит в состав некоторых легкоплавких сплавов.

Таллий также вводится в некоторые сплавы, главным образом это сплавы с оловом и свинцом (кислотоупорные, подшипниковые).

Оксиды Ga_2O_3, In_2O_3 и Tl_2O_3 в воде практически нерастворимы. Заметное усиление основных свойств в ряду Ga_2O_3 — In_2O_3 — Tl_2O_3 проявляется в возрастающей растворимости оксидов в кислотах.

Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ в воде так же нерастворимы, как и оксиды. Белый осадок $Ga(OH)_3$ растворим в равной мере и в кислотах, и в щелочах, а красно-коричневый $Tl(OH)_3$ — только в кислотах.

Галлий и индий образуют с *p*-элементами V группы периодической системы бинарные соединения типа $A^{III}B^{V}$ (например, GaP, GaAs, InSb и др.). В преобладающем большинстве соединений типа $A^{III}B^{V}$ электронные орбитали sp^3-гибридизованны; кристаллические решетки этих соединений имеют структуру, характеризующуюся тетраэдрическим расположением химических связей. Многие из этих алмазоподобных соединений — полупроводники. Их используют как материал для выпрямителей переменного тока, датчиков, термоэлектрических генераторов и др.

§ IX.6. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

К *p*-элементам IV группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Электронная конфигурация атомов $...ns^2np^2$.

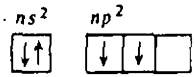
Ниже сопоставлены некоторые константы, характеризующие свойства атомов C, Si, Ge, Sn и Pb и соответствующих простых веществ:

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	—	0,134	0,139	0,158	0,175
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	—	—	0,065	0,102	0,126
Радиус иона $Э^{4+}$, нм	—	0,034	0,044	0,067	0,076
Плотность, г/см^3	2,1—2,5*	—	5,32	7,29*	11,34
Температура плавления, °C	—	1412	936	231,9	327,4
Твердость (алмаз = 10)	—	—	6	1,8	1,5

* Здесь и далее приведены константы для β-Sn и графита.

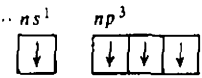
Как видно из приведенных данных, радиус атома при переходе от углерода к свинцу увеличивается, а энергия ионизации уменьшается.

В соответствии с электронной конфигурацией атомов во внешнем электронном слое есть два неспаренных электрона:



Поэтому они могут проявлять валентность, равную двум.

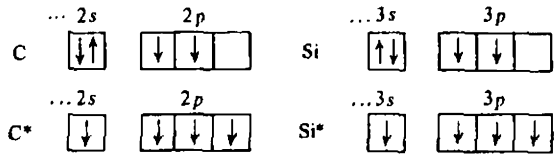
При возбуждении атомов один s-электрон переходит на p-энергетический подуровень:



и рассматриваемые элементы могут проявлять валентность, равную четырем (степень окисления +4 более характерна для углерода, кремния и германия).

В ряду C—Si—Ge—Sn—Pb усиливаются металлические свойства. Углерод относится к неметаллам, кремний и германий — к полуметаллам. Германий внешне похож на металл (серебристо-белый с желтоватым оттенком), характеризуется малой электрической проводимостью (в тысячу раз меньше, чем у ртути). Свинец и олово — металлы.

Углерод (C) и кремний (Si). В соответствии с электронной структурой атомов углерод и кремний могут быть двухвалентными (два неспаренных электрона в энергетическом подуровне p). Гораздо более характерны соединения, в которых углерод и кремний четырехвалентны (возбужденное состояние атомов):



Содержание углерода и, особенно кремния в земной коре велико; измеренное в мол. долях оно составляет 0,15 и 20 % соответственно.

Углерод встречается в виде трех модификаций — алмаз, графит и карбин. Каждая из этих модификаций отвечает определенному типу гибридизации электронных орбиталей в атомах углерода. При sp^3-гибридизации орбиталей образуется кристаллический полимер углерода с атомной координационной кубической решеткой — алмаз. Вследствие sp^3-гибридизации электронных орбиталей каждый атом углерода в алмазе образует равноценные прочные σ-связи с четырьмя соседними атомами углерода (см. рис. III.2). Такая структура полимера объясняет очень высокую твердость алмаза, отсутствие у него электронной про-

водимости и крайне низкую энтропию [2,4 Дж/(моль·К)] по сравнению с другими модификациями углерода.

При sp^2-гибридизации орбиталей образуется кристаллический полимер углерода с гексагональной слоистой структурой — графит (см. рис. III.4).

sp-Гибридизация электронных орбиталей в атоме углерода приводит к возникновению прямолинейных цепочек, в которых каждый атом углерода способен к образованию двух σ- и двух π-связей. В образовании σ-связей участвуют гибридные *sp*-орбитали, а π-связей — негибридизованные *p*-орбитали. Кристаллический полимер описанной структуры, называемый карбином, был получен советскими учеными В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным в 1963 г. Это черный порошок с плотностью меньшей, а энтропией большей, чем у графита и алмаза. Лишь недавно карбин был обнаружен в природе. Карбин — полупроводник ($\Delta E = 1$ эВ).

Вследствие высокой твердости алмаза он используется для обработки особо твердых материалов, при бурении и т. д. После огранки и шлифовки из алмаза получают драгоценные камни — бриллианты. Графит применяют для изготовления футеровочных плит электродов, плавильных тиглей, в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов*.

Полимеры, состоящие из атомов углерода, с различной гибридизацией электронных орбиталей (*sp*, sp^2 и sp^3) образуют аморфные формы углерода. Одна из таких аморфных форм — стеклоуглерод — новый конструкционный материал с рядом ценных свойств, которыми не обладают ни алмаз, ни графит, ни карбин. Температура плавления стеклоуглерода ~3700 °С, он обладает высокой механической прочностью и устойчивостью по отношению к агрессивным средам. При этом стеклоуглерод имеет малую плотность (до 1,5 г/см^3).

При комнатной температуре углерод весьма инертен, но при высоких температурах он может непосредственно взаимодействовать со многими металлами и неметаллами. С кислородом углерод образует монооксид CO и диоксид CO_2.

Монооксид углерода CO самая прочная из всех двухатомных молекул, что можно объяснить наличием тройной связи между атомами: C≡O. Наличие тройной связи объясняет близость физических свойств CO и N_2 (низкие температуры плавления и кипения, существование двух модификаций в твердом состоянии, малая растворимость в воде и т. д.).

Диоксид углерода CO_2 — линейная неполярная молекула. Растворимость CO_2 в воде мала (0,034 %). Мала и доля молекул CO_2, реагирующих с водой с образованием H_2CO_3 — угольной кислоты (0,4 % от всего растворенного диоксида). Угольную кислоту считают слабым электролитом, приписывая ей первую константу диссоциации ($H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$) $K_{д1} = 4 \cdot 10^{-7}$.

---

* Графит может замедлять нейтроны, не поглощая их.

В действительности H_2CO_3 более сильная кислота*, а приведенная величина $4 \cdot 10^{-7}$ является константой равновесия обратимой реакции

$$CO_2\,(р\text{-}р) + H_2O\,(ж) \rightleftarrows H^+\,(р\text{-}р) + HCO_3^-\,(р\text{-}р)$$

т. е. $4 \cdot 10^{-7} = \frac{C_{H^+} C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2\,(р\text{-}р)}}$, где $C_{CO_2\,(р\text{-}р)}$ — концентрация всего растворенного диоксида углерода. Константа диссоциации кислоты по первой ступени равна $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Из других соединений углерода с неметаллами, где степень окисления углерода +4, следует отметить галогениды $CHal_4$, сульфид CS_2, оксо- и сульфогалогениды $COHal_2$ и $CSHal_2$. Так CCl_4 широко применяется в качестве негорючего растворителя органических веществ, а также жидкости для огнетушителей.

Дисульфид углерода CS_2 — один из лучших растворителей фосфора, серы, иода и органических веществ. $COCl_2$ (фосген) широко применим в органическом синтезе; это весьма ядовитый газ.

В соединениях с водородом углерод имеет степень окисления —4. Простейший углеводород — метан, его химическая формула CH_4. Молекула метана имеет тетраэдрическую структуру, связанную с sp^3-гибридизацией электронных орбиталей в возбужденном состоянии атома углерода. Метан является первым представителем гомологического ряда предельных углеводородов C_nH_{2n+2} (см. гл. XI).

К р е м н и й в отличие от углерода встречается в виде одной устойчивой модификации, так как для кремния характерна лишь полная sp^3-гибридизация электронных орбиталей. Алмазоподобная модификация кремния тугоплавка, имеет высокую твердость и напоминает по внешнему виду темно-серый металл. При комнатной температуре кремний является полупроводником (см. § III.4). На внешнем электронном слое атома кремния есть вакантные $3d$-орбитали ($Si...3s^23p^23d^0$), что отличает структуру внешнего слоя атома Si от атома углерода ($C...2s^22p^2$). Вакантные $3d$-орбитали могут участвовать в образовании связей, что сказывается на свойствах образуемых простых веществ: алмазная модификация углерода — изолятор, а алмазоподобная модификация кремния — полупроводник.

Кремний при комнатной температуре химически инертен. Хлором он окисляется лишь при 400 °С, а кислородом — при 600 °С. При 1000 °С идет взаимодействие

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

при 2000 °С

$$Si + C = SiC$$

Кремний растворяется в щелочах

$$Si + H_2O + 2KOH = K_2SiO_3 + 2H_2$$

* В литературе приводится $K_{дл.\,H_2CO_3} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$

или в смеси плавиковой и азотной кислот

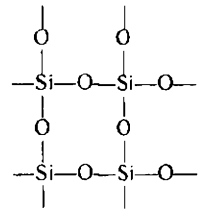
$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и степень его окисления в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем:

$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

Кремний широко применяют в полупроводниковой технике (в виде сплава с железом — ферросилиций) и в металлургии для раскисления сталей и повышения их коррозионной стойкости.

Диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц. Кристалл кварца представляет собой гигантскую полимерную молекулу, состоящую из отдельных тетраэдров, в которых каждый атом Si окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода осуществляет мостиковую трехцентровую связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Схематически, в плоскостном изображении $[SiO_2]_n$ можно представить как:



Наряду с обычными σ-связями между атомами Si и O возникают еще и нелокализованные π-связи, которые образуются по донорно-акцепторному механизму за счет свободных 3*d*-орбиталей атомов кремния и неподеленных 2*p*-электронных пар атомов кислорода. Подобная структура полимерного диоксида SiO_2 обусловливает ряд свойств кварца, резко отличных от свойств диоксида углерода CO_2. Кварц обладает большой твердостью, высокой температурой плавления (1728 °C) и кипения (2950 °C), а также химической стойкостью по отношению ко многим реагентам.

Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние. В отличие от кварца в кварцевом стекле тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко. Кварцевое стекло находит широкое применение в химических лабораториях, в производстве агрессивных веществ и т. д. В последнее время кварцевое стекло высокой степени чистоты используется в волоконной оптике.

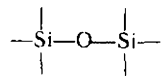
Полимерное строение характерно также и для кремниевой кислоты и ее солей — силикатов. Химическая формула кремние-

вой кислоты H_2SiO_3 условна, так как в зависимости от концентрации и pH раствора в молекулу кислоты входит переменное число молекул SiO_2 и H_2O. Поэтому состав молекулы кремниевой кислоты правильней выражать формулой $nSiO_2mH_2O$. Разный состав имеют и соли — силикаты.

В отличие от полимерной структуры большинства соединений кремния его галогениды $SiHal_4$ имеют мономерную структуру. Мономером является и гидрид кремния SiH_4 — силан.

Кремний тоже склонен к образованию гомоцепных молекул со связью Si—Si. Однако у кремния эта склонность много меньше, чем у углерода. Известны лишь гидриды кремния предельного ряда Si_nH_{2n+2} с максимальным значением $n=6$. Все гидриды кремния отличаются малой устойчивостью из-за низких значений энергии химической связи Si—Si и Si—H. И силан SiH_4, и другие кремневодороды легко самовоспламеняются на воздухе и сгорают, образуя SiO_2.

Если гомоцепные молекулы кремния мало устойчивы, то гетероцепные, в основе которых лежит силоксановая группировка, очень устойчивы:



Такие полимерные молекулы характерны для кремнийорганических соединений.

Подгруппа германия — включает германий, олово и свинец.

Германий — полупроводник с довольно большой шириной запрещенной зоны ($\Delta E=0{,}78$ эВ).

Олово — полиморфно. В обычных условиях устойчиво *белое* олово (β-модификация), но при охлаждении до 13,2 °С оно переходит в *серое* олово (α-модификация). Белое олово — серебристо-белый металл, электрическая проводимость которого в 8 раз выше, чем у ртути. Серое олово — полупроводник с алмазоподобной кристаллической решеткой ($\Delta E=0{,}08$ эВ). Плотность α-Sn невелика (5,85 г/см^3) по сравнению с плотностью β-Sn (7,29 г/см^3). При переходе, который ускоряется затравкой — кристалликами серого олова, β-модификации олова в α-модификацию удельный объем возрастает на 25,6 %, в связи с чем олово рассыпается в порошок.

Свинец — темно-серый мягкий металл, тяжелый, с невысокой температурой плавления и типичной для металлов электрической проводимостью.

При комнатной температуре Ge и Sn устойчивы по отношению к воде и воздуху. Свинец окисляется кислородом воздуха; на его поверхности образуется синевато-серая оксидная пленка. Поэтому Pb при контакте с воздухом теряет металлический блеск. При нагревании германий, олово и свинец реагируют со многими неметаллами, образуя соединения, в которых степень окисления Ge и Sn равна +4 (GeO_2, $SnCl_4$ и пр.), а Pb — +2 (PbO, $PbCl_2$ и т. п.).

В ряду стандартных электродных потенциалов Ge расположен после водорода, а олово и свинец — непосредственно перед водородом. В связи с этим германий не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4*. Олово взаимодействует с соляной кислотой, вытесняя из нее водород:

$$Sn + 3HCl\ (конц.) = HSnCl_3 + H_2$$
$$Sn + 4HCl\ (конц.) = H_2SnCl_4 + H_2$$

Усиление металлических свойств в ряду Ge—Sn—Pb сказывается и на их отношении к азотной кислоте:

$$Ge + 4HNO_3\ (конц.) = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$
$$Sn + 4HNO_3\ (конц.) = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$
$$Pb + 4HNO_3\ (конц.) = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Германий и олово, реагируя с концентрированной HNO_3, образуют германиевую и оловянную кислоты, а свинец — соль. При взаимодействии с разбавленной HNO_3 олово переходит в катионную форму:

$$3Sn + 8HNO_3\ (разб.) = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

При нагревании олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей:

$$Pb + 2H_2O + 2KOH = K_2[\overset{+2}{Pb}(OH)_4] + H_2$$

Германий взаимодействует с щелочами только в присутствии окислителей:

$$Ge + 2KOH + O_2 + 2H_2O = K_2[\overset{+4}{Ge}(OH)_6]$$

Германий в основном применяется в полупроводниковой технике (см. гл. XVI).

Олово — компонент многих сплавов, например подшипниковых (баббиты), типографских (гарт). Но главное направление использования олова — лужение железа, получение белой жести, потребителем которой в основном является консервная промышленность.

Свинец, как и олово, — компонент многих легкоплавких сплавов. В больших количествах Pb используется для изготовления аккумуляторных пластин и оболочек электрических кабелей. Специфично применение свинца для защиты от γ-излучения (стенки из свинцовых кирпичей).

---

* Свинец устойчив по отношению к разбавленным HCl и H_2SO_4 вследствие образования нерастворимых $PbCl_2$ и $PbSO_4$, защищающих Pb от воздействия кислот.

§ IX.7. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ V, VI И VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

В главной подгруппе V группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева расположены *p*-элементы — азот N ($...2s^2 2p^3$) и его электронные аналоги — фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

Сравнение энергии ионизации *p*-элементов V группы указывает на закономерное ослабление в ряду N—P—As—Sb—Bi неметалличности атомов:

	N	P	As	Sb	Bi
Энергия ионизации, $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	14,53	10,48	9,81	8,64	7,29

У атомов *p*-элементов V группы во внешнем электронном слое пять электронов ($...ns^2np^3$), поэтому для них характерна степень окисления −3, устойчивость соединений с этой степенью окисления в ряду N—P—As—Sb—Bi заметно уменьшается. Так, например, гидрид азота NH_3 (аммиак) вполне устойчив; далее устойчивость гидридов $ЭH_3$ понижается, а BiH_3 обнаружен только в виде следов.

Степень окисления атома N и его аналогов в соединениях с более электроотрицательными элементами положительна и может меняться в пределах от +1 до +5. В соответствии с электронной конфигурацией атомов ($...ns^2np^3$) более устойчивы соединения со степенью окисления рассматриваемых элементов +3, +5.

А з о т — газ (т. кип. −195,8 °С; т. пл. −210 °С) без цвета и запаха; он плохо растворим в воде и других растворителях. Основная масса азота входит в состав атмосферы в виде простого вещества.

Молекулы азота N_2 очень прочны. Даже при 3000 °С степень диссоциации молекул N_2 на атомы достигает всего лишь 0,1 %. По методу валентных связей прочность молекулы N_2 можно объяснить образованием трех ковалентных связей (одной σ и двух π), поскольку в каждом атоме азота на энергетическом $2p$-подуровне есть три неспаренных электрона (см. рис. II.3). При невысоких температурах азот химически инертен. Именно поэтому в природе устойчивы молекулы N_2. При температуре более 300 °С азот энергично взаимодействует с литием, образуя нитрид Li_3N. При более высоких температурах — с магнием, алюминием и некоторыми другими металлами и неметаллами, образуя нитриды (см. § IX.3).

Из ковалентных нитридов наибольшее практическое значение имеет аммиак NH_3. Широко используется и гидразин N_2H_4, например в процессе водоподготовки для количественного связывания остаточного кислорода.

Аммиак и особенно гидразин ядовиты!

Азот образует оксиды N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 и N_2O_5. Диоксид азота NO_2 способен димеризоваться. Оксид азота N_2O_3 сущест-

вует только при низких температурах (ниже температуры плавления). При температуре —100 °С это светло-синие кристаллы, N_2O_3 — кислотный оксид, легко взаимодействует со щелочами:

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

Образующиеся соли азотистой кислоты (HNO_2) называют нитритами.

Диоксид азота NO_2 — газ бурого цвета, токсичен. Реакция димеризации NO_2 идет с выделением теплоты ($\Delta H^0_{298} = -55$ кДж/моль), поэтому мономер NO_2 устойчив при повышенных температурах (выше +135 °С), а димер — при пониженных:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Диоксид азота NO_2, растворяясь в воде, образует две кислоты:

$$H_2O + NO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

Степень окисления азота в азотной кислоте HNO_3 равна +5. Ей соответствует ангидрид N_2O_5 — белое кристаллическое вещество, которое при температуре 33 °С возгоняется.

Азотная кислота отличается от большинства других кислот тем, что окисляет металлы за счет $\overset{+5}{N}$, а не за счет H^+. Поэтому при взаимодействии азотной кислоты с металлами выделяются либо оксиды азота со степенью окисления N меньшей +5, либо N_2, либо, наконец, NH_3. Для наглядности сравним взаимодействие Mg с разбавленными HNO_3 и H_2SO_4:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$
$$4Mg + 9HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + NH_3 + 3H_2O$$

Фосфор P. Атом фосфора отличается от атома азота так же, как атом кремния от атома углерода. В атомах кремния и фосфора во внешнем электронном слое есть вакантные $3d$-орбитали, а в атомах углерода и азота на валентном (внешнем) слое вакантных d-орбиталей нет. Разница в структуре валентного слоя атомов P и N откладывает отпечаток на свойства веществ, образуемых этими элементами, которые в сходных соединениях заметно отличаются друг от друга. Так, например, молекула N_2 чрезвычайно прочна, так как σ-связь в этой молекуле дополнена двумя π-связями. В парáх при температурах ниже 1000 °С, а также в жидком состоянии устойчивы четырехатомные молекулы P_4. При конденсации паров образуется белый фосфор — вещество с молекулярной кристаллической решеткой, в узлах которой находятся молекулы P_4. Белый фосфор плавится при температуре ~45 °С и легко растворяется в органических растворителях (CS_2 и др.). Белый фосфор ядовит.

При хранении белого фосфора вследствие малой прочности

гомосвязей в молекуле P_4 образуются более стабильные полимерные модификации, например:

$$P\ (белый) \rightarrow P\ (красный), \qquad \Delta H^0_{298} = -18{,}4\ кДж/моль.$$

Красный фосфор устойчивее белого, но еще более стабилен черный фосфор:

$$P\ (белый) \rightarrow P\ (черный), \qquad \Delta H^0_{298} = -42\ кДж/моль.$$

Однако самопроизвольное течение этой реакции затрудняется из-за высокой энергии активации.

Фосфор — окислитель в реакциях с металлами. При нагревании фосфор окисляет почти все металлы, образуя фосфиды. По структуре и свойствам фосфиды близки к нитридам.

С водородом фосфор практически не взаимодействует. Гидрид фосфора PH_3 — фосфин — получают косвенным путем.

Восстановительные свойства фосфора проявляются в реакциях с кислородом и галогенами. В зависимости от количества окислителя образуются соединения со степенью окисления $+5$ или $+3$:

$$2P + 5Cl_2\ (изб.) = 2PCl_5;\ 2P + 3Cl_2\ (недостат.) = 2PCl_3$$

Оксид фосфора P_2O_3 (т. пл. $\sim$24 °С) имеет молекулярную решетку, в узлах которой располагаются молекулы-димеры P_4O_6.

Продуктом окисления P_2O_3 является P_2O_5 — ангидрид трехосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($K_I = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_{II} = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$, $K_{III} = 1{,}26 \cdot 10^{-12}$). Ее получают обычно в виде сиропообразного 85 %-ного раствора при обработке фосфатных минералов серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Соли ортофосфорной кислоты — фосфаты могут быть одно-, двух- и трехзамещенными, например KH_2PO_4, K_2HPO_4, K_3PO_4. В отличие от азотной кислоты и ее солей (нитратов) H_3PO_4 и ее соли окислительных свойств не проявляют. Основная масса фосфатов применяется в качестве удобрений.

Мышьяк As, *сурьма* Sb *и висмут* Bi как простые вещества имеют несколько модификаций. В ряду As—Sb—Bi уменьшается устойчивость неметаллических модификаций и возрастает устойчивость металлических.

Как и фосфор, мышьяк образует в парáх молекулы As_4. При охлаждении паров мышьяка образуется полуметаллическая модификация — желтый мышьяк, растворимый, как и белый фосфор, в сероуглероде. На свету желтый мышьяк переходит в серый. Серый мышьяк — металлическая модификация As. Желтая сурьма еще менее устойчива, чем желтый мышьяк. Висмут же полуметаллической модификации вообще не имеет.

Устойчивые в обычных условиях модификации — серый мышьяк, серая сурьма и висмут — имеют металлический блеск и характеризуются электронной проводимостью, но их хрупкость напоминает хрупкость неметаллов.

Металлические модификации мышьяка, сурьмы и висмута не окисляются кислородом воздуха и устойчивы по отношению к воде.

Соединения сурьмы, висмута и особенно мышьяка ядовиты!

Мышьяк и сурьма используются главным образом в качестве компонентов полупроводников и добавок к свинцу для повышения его твердости. Висмут входит в состав многих сплавов. Например, сплав Вуда, температура плавления которого (65—70 °С) ниже температуры кипения воды, содержит 50 % Bi (остальное — свинец, олово, кадмий), а сплав, содержащий 41 % Bi, 18 % In (остальное — свинец, олово, кадмий) плавится уже при 47 °С. Сурьма входит в состав типографского сплава: 25 % Sb, 60 % Pb, 15 % Sn.

В главной подгруппе VI группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева расположены *p*-элементы — кислород O ($...2s^2 2p^4$) и его электронные аналоги — сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po ($...ns^2np^4$).

Селен и теллур относятся к числу рассеянных элементов, а полоний — редкий элемент, не имеющий стабильных изотопов. Для него известно свыше 20 радиоактивных изотопов.

Сравнение энергии ионизации *p*-элементов VI группы указывает на закономерное ослабление в ряду O—S—Se—Te—Po неметалличности атомов:

	O	S	Se	Te	Po
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43

В атомах *p*-элементов VI группы во внешнем электронном слое шесть электронов, поэтому для них характерна степень окисления −2 ($...ns^2np^6$). Устойчивость соединений со степенью окисления элемента, равной −2, в ряду O—S—Se—Te—Po уменьшается. Например, энергия химической связи H—Э в гидридах перечисленных элементов в ряду H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te заметно снижается (463, 347, 276, 238 кДж/моль соответственно), а в гидриде полония становится такой малой, что соединение H_2Po разлагается в момент получения.

В соединениях с более электроотрицательными элементами *p*-элементы VI группы имеют положительную степень окисления. Для них (кроме кислорода) наиболее характерны степени окисления +2, +4, +6, что отвечает постепенному наращиванию числа неспаренных электронов при возбуждении атома элемента. Например, известны галогениды селена $\overset{+2}{Se}F_2$, $\overset{+4}{Se}F_4$ и $\overset{+6}{Se}F_6$.

Кислород O образует две аллотропные модификации O_2 (кислород) и O_3 (озон).

Кислород O_2 — бесцветный газ (т. пл. −218,9 °С, т. кип. −183 °С), плохо растворимый в воде (при 0 °С в 100 объемах воды растворяются 5 объемов кислорода).

Кислород химически активен; при нагревании он взаимодействует практически со всеми неметаллами и металлами, образуя

оксиды. Только по отношению к фтору кислород ведет себя как восстановитель (см. § IX.3).

Важнейшим из оксидов является оксид водорода H_2O — вода (подробно о воде см. § XIV.1).

Молекула O_2 при химических превращениях может присоединять и терять электроны (сродство к электрону 0,8 эВ, ионизационный потенциал 12,08 эВ). Поэтому молекула O_2 может переходить в O_2^{2-}, O_2^- и O_2^{2+}. Производные пероксид-иона O_2^{2-} ($O_2 + 2e^- = O_2^{2-}$) — пероксиды образуются при окислении ряда металлов. Например,

$$Ba + O_2 = BaO_2$$

Наибольшее практическое значение имеет пероксид водорода H_2O_2 — ионизирующий растворитель, с водой смешивается в любых отношениях. В водных растворах ведет себя как слабая кислота:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$

Пероксид-ион O_2^{2-} проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:

$$O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$$
$$O_2^{2-} - 2e^- \rightarrow O_2^0$$

Окислительные свойства у пероксидов выражены сильнее, чем восстановительные. Для пероксида водорода характерен распад по типу диспропорционирования:

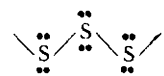
$$\overset{\overset{2e}{\frown}}{H_2O_2} + H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$$

Пероксид водорода применяют для обеззараживания сточных вод, как окислитель ракетного топлива и т. п.

Ион O_2^{2+} существует в соединениях кислорода с фтором. В диоксиде фторида O_2F_2 радикал O_2^{2+} ковалентно связан с атомами фтора. Это соединение образуется при взаимодействии O_2 и F_2 в электрическом разряде. O_2F_2 — летучая красная жидкость.

При взаимодействии O_2 с сильнейшим окислителем PtF_6 образуется вещество $O_2[PtF_6]$, в котором катионом является молекулярный ион O_2^{2+}. Соединения, в которых кислород имеет положительную степень окисления, являются сильнейшими энергоемкими окислителями, способными выделять при определенных условиях запасенную химическую энергию. Их можно использовать как эффективные окислители ракетного топлива.

Сера S существенно отличается от кислорода способностью образовывать устойчивые гомоцепи:



Вследствие этого свойства атомов молекулы серы многоатомны. Наиболее стабильны молекулы S_8, замкнутые в форме короны. Существуют также молекулы S_6 и S_4 (*замкнутая цепь*) и S_8 (открытая цепь). При комнатной температуре устойчивы две модификации серы с молекулами S_8*: ромбическая α-S и моноклинная β-S. При нагревании сера плавится (~120 °С), образуя жидкость желтого цвета. При нагревании до 200 °С повышается вязкость жидкости, она темнеет и становится темно-коричневой и вязкой, как смола. Все эти изменения связаны с разрушением кольцевых молекул и образованием цепей S_∞. При температуре выше 250 °С цепи S_∞ разрушаются и вязкость жидкой серы уменьшается.

В воде сера практически нерастворима. На холоду сера во взаимодействия не вступает, но уже при очень высоких температурах окисляет многие металлы и сама окисляется кислородом и хлором.

Наибольшее сходство имеют соединения серы и кислорода, в которых *степень окисления элемента* −2. Сульфиды, как и оксиды, бывают основными, амфотерными и кислотными (см. § IX.3).

Из соединений серы со степенью окисления +4 наибольшее *значение имеет диоксид серы* SO_2 (*сернистый газ*) — *бесцветный* газ с характерным запахом. В водных растворах (в одном объеме воды растворяются 40 объемов SO_2) основная масса SO_2 находится в гидратированной форме $SO_2 \cdot nH_2O$. Но небольшая часть растворенных молекул SO_2 вступает в реакцию с H_2O:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{сернистая кислота}}{H_2SO_3} \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$$

В соответствии со ступенчатой диссоциацией сернистой кислоты образуются соли — сульфиты (например, Na_2SO_3) и гидросульфиты (например, $NaHSO_3$). Сульфиты в водных растворах *окисляются кислородом воздуха*:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

т. е. проявляют восстановительные свойства. Но при взаимодействии с *более сильными восстановителями* сульфиты восстанавливаются до свободной серы S и даже до сероводорода H_2S.

Из соединений серы со степенью окисления +6 наибольшее значение имеет серная кислота H_2SO_4 — водный раствор тетраоксосульфата водорода. Серная кислота принадлежит к числу сильных двухосновных кислот ($K_{д.I} = 10^3$, $K_{д.II} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$). Гидратация молекул сопровождается выделением большого количества теплоты за счет образования гидратов. В технике используют 98 %-ный раствор H_2SO_4.

Соли серной кислоты — сульфаты, как правило, хорошо рас-

---

* Существование двух модификаций связано с различной взаимной ориентацией молекул S_8 в кристаллах.

творимы в воде. Из плохо растворимых сульфатов надо отметить $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$. Из водных растворов сульфаты обычно выделяются с кристаллизационной водой.

Кроме серной кислоты известны полисерные кислоты, например $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ и др. Смесь H_2SO_4 с полисерными кислотами — олеум — густая, маслянистая, дымящая на воздухе жидкость, широко используется в разных областях народного хозяйства.

Селен Se, теллур Te и полоний Po характеризуются следующими константами:

	Se	Te	Po
Плотность, г/см^3	4,82	6,25	9,3
Температура плавления, °C	220	450	254
Температура кипения, °C	685	990	962

Как и сера, селен и теллур имеют по нескольку полимерных модификаций. Для селена наиболее устойчивой модификацией является серый селен, проявляющий полупроводниковые свойства, а для теллура — серебристо-белое вещество с металлическим блеском. Несмотря на внешнее сходство теллура с металлами, он хрупок и легко растирается в порошок. Электрическая проводимость теллура мала, но при освещении увеличивается, что характерно для полупроводников.

Полоний — мягкий металл, напоминающий висмут и свинец.

Как полупроводники, селен и теллур используют при изготовлении фотоэлементов оптических и сигнальных приборов. Для получения рубинового стекла добавляют селен. Изотоп ^{210}Po ($T_{1/2}$ = 138,4 дня) применяют как источник α-частиц.

В ряду Se—Te—Po в соответствии с усилением металлических признаков возрастает склонность к образованию соединений по типу интерметаллических. Селениды и теллуриды элементов подгруппы цинка используют в полупроводниковой технике.

Степень окисления +4 проявляется у селена, теллура и полония в диоксидах, галогенидах и анионах типа $[ЭO_3]^{2-}$. В ряду SeO_2—TeO_2—PoO_2 наблюдается ослабление кислотных свойств.

Селен и теллур в соединениях с кислородом и фтором имеют степень окисления +6. Аналогичные соединения полония крайне неустойчивы.

В главной подгруппе VII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева расположены *p*-элементы (галогены) — фтор F ($...2s^2 2p^5$) и его электронные аналоги — хлор Cl, бром Br, иод I и астат At.

Сравнение энергии ионизации *p*-элементов VII группы указывает на закономерное ослабление в ряду F — At неметалличности атомов:

	F	Cl	Br	I	At
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2

Ф т о р F_2 — газ светло-желтого цвета (т. пл. — 223 °С, т. кип. — 187 °С).

Молекула F_2 характеризуется низкой энергией диссоциации (~150 кДж/моль), а химические реакции с участием фтора — малыми энергиями активации (≤4 кДж/моль). Это обусловливает *очень высокую химическую активность* F_2:

$$S + 3F_2 = SF_6$$

$$Xe + 2F_2 = XeF_4$$

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Способность фтора окислять практически все простые вещества (кроме He, Ne, Ar) объясняется высочайшей окислительной активностью атомов F, *связанной с их электронной конфигурацией* и малым радиусом (ЭО = 4). Степень окисления фтора во всех соединениях равна —1.

Фтор применяют для синтеза хладоагентов и полимерных материалов — фторопластов с высокой химической стойкостью. Его применяют также для разделения изотопов урана диффузионным методом.

Фторид водорода HF в обычных условиях — бесцветная жидкость с т. кип. 19,5 °С и резким запахом. Молекулы HF склонны к ассоциации за счет водородных связей: H_2F_2, H_3F_3 и т. д. до H_6F_6. Раствор HF (плавиковая кислота) является кислотой средней силы. Ее характерная особенность — способность растворять стекло:

$$SiO_2\ (к) + 4HF\ (р) = SiF_4\ (г) + 2H_2O\ (ж)$$

С этим связано ее применение для травления стекла. Плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде.

Х л о р Cl_2 — газ желто-зеленого цвета (т. пл. — 101,0 °С, т. кип. — 34,2 °С).

Окислительная активность атомов хлора достаточно велика (ЭО = 3) и он энергично взаимодействует с металлами и большинством неметаллов:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Хлор так же легко окисляет многие сложные вещества:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

Восстановительные свойства хлор проявляет только в реакции с фтором.

Степень окисления хлора в соединениях с водородом и металлами, а также с более электроположительными неметаллами (C, Si и др.) равна —1. В соединениях с более электроотрицательными неметаллами (F, O) степень окисления хлора положительна. Так, в соединениях с кислородом она может быть +1 ($HClO$), +3 ($HClO_2$), +5 ($HClO_3$) и +7 ($HClO_4$).

Хлор применяют для хлорирования питьевой воды (стерили-

зация), в металлургии цветных металлов (хлорная металлургия). Его используют как окислитель в самых разных отраслях промышленности.

Широкое применение в технике имеет хлороводород HCl. В обычных условиях HCl — бесцветный газ (т. кип. — 84,9 °С), хорошо растворимый в воде. Водный раствор хлороводорода называют соляной кислотой. Как сильная и доступная кислота, HCl применяется в технике, медицине и лабораторной практике.

Соли соляной кислоты — хлориды металлов широко распространены в природе и используются в самых разнообразных областях науки и техники.

Бром Br_2, иод I_2 и астат At_2 характеризуются следующими константами:

	Br_2	I_2	At_2
Температура плавления, °С	−7,2	113,5	244
Температура кипения, °С . .	58,75	184,5	309
Стандартный электродный потенциал $2Э^0/2Э^-$, В . .	1,07	0,54	—

Сравнение температур плавления и температур кипения веществ в ряду F_2—Cl_2—Br_2—I_2—At_2 указывает на закономерное изменение свойств в сторону снижения неметалличности и появления металлических признаков.

Так же наглядно сравнение в этом ряду стандартных электродных потенциалов E^0_{298} (для фтора $E^0_{298}=2{,}87$ В, для хлора $E^0_{298}=1{,}36$ В). Уменьшение положительного значения E^0_{298} от 2,87 В ($F_2+2e^- \rightleftarrows 2F^-$) до 0,54 В ($I_2+2e^- \rightleftarrows 2I^-$) говорит о заметном снижении окислительных свойств молекул галогенов и аналогичном увеличении восстановительных свойств их однозарядных ионов.

Бром, иод и их соединения применяют для различных синтезов и анализов, а также в фармакологии при производстве лекарств.

Астат получают искусственным путем; синтезировано более пятнадцати радиоактивных изотопов At с коротким периодом полураспада. Поэтому свойства астата изучены недостаточно и практического применения он пока не имеет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Почему щелочные металлы неустойчивы на воздухе и в водных растворах? Ответ поясните на основе законов термодинамики и кинетики. Каким образом хранятся эти металлы?

2. Можно ли получить щелочные металлы электролизом? Ответ поясните. Приведите примеры уравнений электродных реакций получения щелочного металла.

3. Почему щелочноземельные металлы неустойчивы на воздухе, а бериллий и магний достаточно устойчивы?

4. В чем отличие оксидов бериллия и оксидов других элементов II группы главной подгруппы? Как изменяются восстановительные свойства элементов II группы главной подгруппы по мере возрастания порядкового номера элемента и почему?

5. *Как изменяются свойства элементов IV группы главной подгруппы с увеличением порядкового номера элемента?* Ответ поясните конкретными примерами и реакциями.

6. Как изменяются свойства элементов III группы главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента? Ответ поясните конкретными примерами реакций.

7. Какие из нижеперечисленных оксидов проявляют кислотные, а какие амфотерные свойства: CO_2, SiO_2, Ge_2O_2, SnO_2 и PbO_2?

8. Как изменяются свойства элементов V группы главной подгруппы с увеличением атомного номера элемента? Ответ поясните конкретными примерами и реакциями.

9. Какие оксиды обладают кислотными, а какие амфотерными свойствами: N_2O_3, P_2O_3, Al_2O_3, Sb_2O_3 и Bi_2O_3?

10. Напишите формулы следующих соединений и определите в них степень окисления элемента V группы главной подгруппы: азотная кислота, ортофосфорная кислота, аммиак, гидразин, сульфид висмута (III).

11. Как изменяются свойства элементов VI группы главной подгруппы с *увеличением порядкового номера элементов? Ответ поясните конкретными* примерами и реакциями.

12. Напишите формулы следующих соединений и определите в них степень окисления элемента VI группы главной подгруппы: серная кислота, сернистая кислота, сероводород, селенистая кислота.

13. В каких случаях при получении сплавов образуются эвтектические смеси, твердые растворы и химические соединения?

14. Напишите формулу *комплексного иона, в состав которого входят бор и* водород. Напишите уравнение образования этого иона.

15. В каких средах алюминий наиболее устойчив: кислых, нейтральных или щелочных? Ответ мотивируйте.

16. Почему алюминий растворяется в слабой и устойчив в концентрированной азотной кислоте?

17. Как изменятся химические свойства элементов при переходе от галлия к таллию? Ответ дополните уравнениями соответствующих реакций.

18. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых водород окислитель и в которых восстановитель.

19. Рассчитайте pH 0,01 М растворов H_2Se и H_2S при 298 К, учитывая лишь первую ступень диссоциации. *Ответ:* 3; 4,52.

20. Рассчитайте pH 0,001 М растворов H_2Se и H_2S при 298 К, учитывая лишь первую ступень диссоциации. *Ответ:* 4; 5,52.

21. Сравните свойства гидридов элементов V и VII групп главных подгрупп. Объясните причины различия свойств этих гидридов.

22. Напишите реакцию взаимодействия *гидридов лития, кальция и алю*миния с водой.

23. Как изменяются свойства гидроксидов элементов II периода по мере увеличения порядкового номера элемента? Приведите примеры реакций оксидов с водой.

24. Какая разница в химических свойствах ковалентных и ионных нитридов? Ответ поясните примерами химических реакций.

25. Рассчитайте pH 0,01 М и 0,0001 М растворов H_2Te. *Ответ:* 2,39; 3,39.

26. Рассчитайте константу диссоциации оксида натрия при 298 К: $Na_2O \rightleftarrows 2Na + {}^1/_2O_2$. *Ответ:* $K_p = 6 \cdot 10^{-62}$.

27. *Определите активность ионов бария при* 298 К *в растворе* $BaSO_4$. *Ответ:* 10^{-5} моль/л.

28. Определите активность ионов свинца в растворе $PbSO_4$ при 298 К. *Ответ:* $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

29. Определите активность ионов свинца в растворе, содержащем $PbSO_4$ и H_2SO_4, в котором суммарная активность ионов SO_4^{2-} равна $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. *Ответ:* 10^{-5} моль/л.

30. Напишите электронные формулы *атома олова и ионов* Sn^{2+} *и* Sn^{4+}

Глава X

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ X.1. СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения сложного состава, у которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы (лиганды), называются *комплексными* соединениями.

Значение комплексных соединений для различных областей техники очень велико. Способность веществ образовывать комплексные соединения используется для разработки эффективных методов получения химически чистых металлов из руд, редких металлов, сверхчистых полупроводниковых материалов, катализаторов, красителей, лекарственных препаратов, очистки природных и сточных вод, растворения накипи в парогенераторах и т. п.

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине прошлого века, однако теоретические представления о них стали развиваться после опубликования в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером координационной теории. Большой вклад в химию комплексных соединений внесли русские ученые Л. А. Чугаев, И. И. Черняев и их ученики.

По координационной теории Вернера в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутреннюю сферу называют *комплексом*. При написании химических формул комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексном соединении $K_2[Cd(CN)_4]$ внутренняя сфера представлена ионом $[Cd(CN)_4]^{2-}$, внешняя сфера — двумя положительно заряженными ионами K^+.

Центральный атом внутренней сферы комплексного соединения, вокруг которого группируются ионы или молекулы, называется *комплексообразователем*. В приведенном примере это ион кадмия Cd^{2+}. Частицы, непосредственно связанные с комплексообразователем, называются *лигандами*. В данном случае это ионы CN^-. Число лигандов в комплексе называется *координационным числом* комплексообразователя. Координационное число показывает число мест во внутренней сфере комплексного соединения или число мест вокруг комплексообразователя, на которых могут разместиться лиганды. Координационные числа разных комплексообразователей имеют значения от 2 до 12. Чаще других встречаются комплексные соединения с координационным числом, равным 4 или 6, затем 8 или 2.

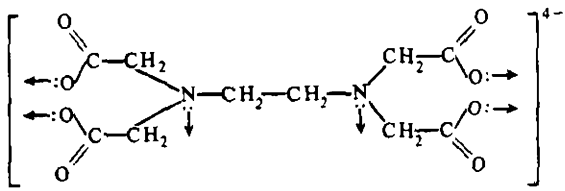
Заряд комплекса численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку. Например, во внешней сфере комплексного соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ находятся три положительно заряженных иона K^+. Следовательно, заряд комплексного иона равен -3.

Различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Комплекс с положительным зарядом называют катионным, на-

пример $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, с отрицательным зарядом — анионным, например $[Cd(CN)_4]^{2-}$, с нулевым зарядом — нейтральным, например $Fe(CO)_5$.

Заряд комплексообразователя равен и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов. Так, в комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ заряд иона железа равен +3. Известны, однако, и такие комплексные соединения, которые не имеют внешней сферы, их внутренняя сфера состоит из нейтральных молекул — лигандов и комплексообразователя со степенью окисления О, например в комплексах $[Ca(NH_3)_6]$, $[Fe(CO)_5]$ комплексообразователями служат атомы Ca и Fe, а лигандами — молекулы NH_3 и CO.

Координационная емкость *лиганда* — *число мест, занимаемых* каждым лигандом во внутренней сфере комплекса. Лиганды, которые *занимают одно координационное место* у центрального атома, называют *монодентатными*. Однако лиганды могут занимать два и более (до восьми) координационных мест за счет образования с комплексообразователем соответствующего числа химических связей. Такие лиганды называются *полидентатными*. Одним из наиболее важных полидентатных лигандов (гексадентатным) является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



§ X.2. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ И ЛИГАНДЫ

Комплексообразователи. Способность элемента к образованию комплексных соединений относится к важнейшим его химическим свойствам. Она зависит от строения внешнего электронного уровня атома элемента и определяется его положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Как правило, комплексообразователями являются атомы или чаще ионы металлов, имеющие достаточное число свободных орбиталей. При образовании химических связей с лигандами комплексообразователи выполняют роль акцепторов (см. гл. II). При этом, если комплексообразователь представляет для химической связи *s*-орбитали, то образуются только σ-связи, если же *p*-орбитали, то σ- и π-связи, если *d*-орбитали, то σ- и π-связи, и если *p*-, *d*- или *f*-орбитали, то σ- и π-связи. Возможность участия тех или иных орбиталей центрального атома в комплексообразовании меняется от периода к периоду.

Способность элементов к комплексообразованию от периода к периоду растет. Элементы первого периода участвуют в комп-

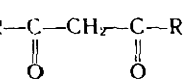
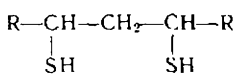
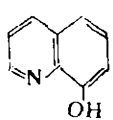
лексообразовании только за счет 1*s*-орбиталей, второго периода — за счет *s*- и *p*-орбиталей, у элементов третьего и четвертого периодов к ним присоединяются *d*-орбитали, у элементов шестого и седьмого периодов — *f*-орбитали. Таким образом, у элементов каждого нового периода сохраняются возможности комплексообразования предыдущего периода и появляются новые. При последовательном переходе от одного периода к другому растет координационное число элементов. Так, для элементов первого периода его значение равно 2, у элементов второго периода — 4 (одна *s*- и три *p*-орбитали). У атомов элементов третьего периода появляются *d*-орбитали и в связи с этим координационное число может быть равно 6 (*s*-, *p*-, *d*-орбитали). Элементы пятого и шестого периодов могут образовывать комплексные соединения с еще более высоким координационным числом.

Лиганды. Лигандами в комплексных соединениях могут служить анионы F^-, OH^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ и др.; нейтральные молекулы H_2O, NH_3, CO, NO, F_2, N_2H_4, $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ (этилендиамин) и т. д. Почти все лиганды обладают одной или несколькими неподеленными парами электронов (NH_3, H_2O, F^-, OH^-). Иногда роль лигандов играют молекулы, не содержащие неподеленных пар электронов, но имеющие электроны, участвующие в образовании π-связи. В результате взаимодействия *s*- и *p*-орбиталей лигандов с вакантной орбиталью атома или иона комплексообразователя осуществляется σ-связь, *p*- и *d*-орбитали лигандов образуют с вакантными орбиталями атома или иона комплексообразователя π-связь. Донорные свойства лигандов реализуются за счет *s*- и *p*-атомных орбиталей, а акцепторные — за счет вакантных *p*- и *d*-орбиталей. В табл. X.1 приведены примеры типичных лигандов.

§ X.3. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Номенклатура комплексных соединений. В соответствии с правилами ИЮПАК в названия комплексов входят названия как лигандов, так и комплексообразователей, причем вначале указываются лиганды (в алфавитном порядке), а затем комплексообразователи. К анионным лигандам добавляют окончание *-о* (например, CO_3^{2-} — карбонато; CN^- — циано; N_3^- — азидо; OH^- — гидроксо), нейтральные лиганды имеют те же названия, что и молекулы, за исключением H_2O (акво), NH_3 (аммин), CO (карбонил). Названия комплексных анионов содержат суффикс *-ат* (например, феррат, никелат, хромат). Число лигандов в комплексе обозначают греческими приставками (ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.). Степень окисления металла в комплексе указывается в скобках после названия комплекса. Если металл образует ион с одной степенью окисления, то она в название комплекса может не входить. Приведем некоторые примеры названий комплексных соединений: $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ — дихлорид

Таблица X.1. **Примеры типичных лигандов**

Донорный атом	Молекулярный тип лиганда		Ионный тип лиганда	
	монодентатный	полидентатный	монодентатный	полидентатный
H, F, Cl, Br, I, C	CO, RNC, $H_2C{=}CH_2$	C_6H_6	H^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-	
N	NH_3, C_5H_5N, RCN, RNH_2	$H_2N{-}(CH_2)_n{-}NH_2$	NO_2^-, N_3^-, SCN^-	
O	H_2O		O^{2-}, OH^-	CO_3^{2-}, ONO^-, $RCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
S	R_2S		SCN^-, S_n^{2-}	
O, N				$H_2NCH_2COO^-$

тетрааммин цинка; $K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия; $[Ni(CO)_4]$ тетракарбонилникель (0); $Na[Al(OH)_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия; $K_2[PtCl_6]$ — гексахлорплатинат (IV) калия; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ дихлорид пентаамминохлорокобальта (III).

Комплексные соединения очень разнообразны по строению и свойствам. Системы их классификации основываются на различных принципах. Одна из современных систем классификации делит их на четыре класса: 1 — комплексные соединения, содержащие молекулярные монодентатные лиганды; 2 — комплексные соединения, содержащие ионные лиганды; 3 циклические комплексные соединения; 4 многоядерные комплексные соединения.

1. Комплексные соединения, содержащие молекулярные монодентатные лиганды. К ним отосятся такие широко распространенные комплексные соединения, как аммиакаты, аквокомплексы, карбонилы металлов.

Аквокомплексами, или гидратами, называют комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды, например $[Mg(H_2O)_6SO_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. В водных растворах каждый ион гидратирован и представляет собой аквокомплекс преимущественно переменного состава. При кристаллизации некоторые из этих комплексов удерживают определенное число молекул воды, образуя кристаллогидраты, например $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, $[Ni(H_2O)_6]SO_4$.

Аммиакатами называют комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака, например $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

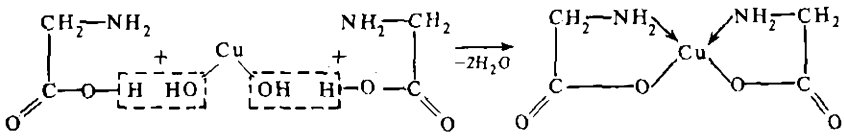
Карбонилами металлов называют комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода, например $[Fe(Co)_5]$, $[CO_2(CO)_8]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Tc(CO)_{10}]$, $[Re_2(CO)_{10}]$, $[Rh_2(CO)_8]$ и др.

2. Комплексные соединения, содержащие ионные лиганды. Такие комплексные соединения могут содержать в качестве лигандов анионы каких-либо кислот. Их называют ацидокомплексами. В качестве лигандов в ацидокомплексах могут быть следующие анионы: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др. К ацидокомплексам относятся также соединения, называемые двойными солями, например $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$; $CuCl_2 \cdot KCl$; $KCl \cdot MgCl_2$; $2NaCl \cdot CoCl_2$. Двойные соли можно рассматривать как соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся одинаковые анионы, но разные катионы. Химические связи в этих соединениях носят преимущественно ионный характер и поэтому в водных растворах они распадаются на отдельные ионы.

К числу ионных лигандов относится также и гидроксид-ион OH^- (гидроксокомплексы).

3. Циклические комплексные соединения. К наиболее важным циклическим комплексным соединениям относятся хелаты или клешнеобразные соединения, в которых центральный атом и полидентатный лиганд образуют цикл. Например, в реакции

гидроксида меди (II) с аминоуксусной кислотой образуется нейтральный комплекс — глицинат меди:



Каждая молекула глицина использует обе функциональные группы. Одна группа может связываться с центральным атомом через азот аминогруппы по донорно-акцепторному механизму, вторая — через кислород карбоксильной группы обычной ковалентной связью. Комплексообразователь при этом оказывается как бы втянутым внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешней рака. Отсюда и происходит название хелат (клешни рака).

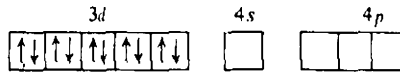
Широко применяются циклические комплексные соединения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и других аминополикарбоновых кислот, называемых *комплексонами*. Они образуют прочные соединения с большинством катионов. Поэтому комплексоны используют в аналитической химии для определения содержания металлов в различных материалах (метод анализа называется комплексонометрией), а также для определения жесткости воды. Применение комплексонов для очистки воды и растворения накипи в парогенераторах, а также для удаления продуктов коррозии позволило почти полностью заменить малоэффективные, трудоемкие механические методы высокопроизводительными и надежными химическими методами.

4. Многоядерные комплексные соединения. Распространены комплексные соединения, в которых два или несколько комплексообразователей соединены посредством лигандов. Например, в двухъядерном комплексном соединении $[(NH_3)_5Cr—OH \rightarrow Cr(NH_3)_5]Cl_5$ два иона Cr^{6+} (комплексообразователь) связаны посредством группы OH. Такая связующая группа называется *мостиковой*. В качестве мостиковых групп могут выступать все полидентатные лиганды (за исключением лигандов, образующих комплексоны), а также монодентатные лиганды, обладающие неподеленными электронными парами: ионы F^-, Cl^-, O^{2-}, S^{2-}, N_3^-, NH_2^- и др. К многоядерным комплексным соединениям относятся изополикислоты, гетерополикислоты и их соли. Кислоты, в состав которых входят ядра одного и того же элемента, называются *изополикислотами*, например $H_2[O_3Cr—O—CrO_3]$ — двухромовая кислота, $H_2[—O—SiO_2...SiO_2—O—]$ — полиметакремниевая кислота. Кислоты, в состав которых входят ядра различных элементов, называют *гетерополикислотами*, например $H_3[O_3P—O—MoO_3]$ — фосфорномолибденовая кислота. Молекулы гетерополикислот удерживают до 30 молекул связанной воды, например $H_3PO_4 \cdot 3WO_3 \cdot nH_2O$; $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$.

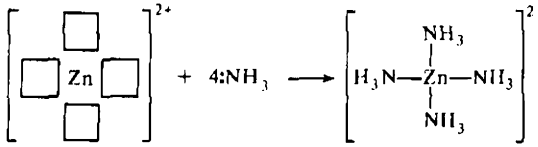
§ X.4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для расчета химических связей в комплексах и объяснения их свойств используют различные модели: метод валентных связей, теорию кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей (ВС). Согласно этому методу (см. гл. II), при образовании комплексов между комплексообразователем и лигандами возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Комплексообразователи имеют вакантные орбитали, т. е. играют роль акцепторов. Как правило, в образовании связей участвуют различные вакантные орбитали комплексообразователя, поэтому происходит их гибридизация (см. § II.3). Лиганды имеют неподеленные пары электронов и играют роль доноров в донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи. Например, ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}4s^{0}4p^{0}$



Как видно, у иона цинка на внешнем электронном уровне имеются четыре вакантных атомных орбитали (одна 4*s* и три 4*p*). При взаимодействии иона цинка с молекулами аммиака, атомы азота которого имеют неподеленные пары электронов, возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму, в результате чего образуется комплекс:



Координационное число комплекса зависит от числа вакантных орбиталей комплексообразователя. Пространственная структура комплекса определяется типом гибридизации АО комплексообразователя. Таким образом, метод валентных связей позволяет предсказать состав и структуру комплекса. Однако этот метод не может объяснить такие свойства комплексов, как прочность, цвет и магнитные свойства.

Теория кристаллического поля*. Эта теория рассматривает электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. Притяжение между комплексообразователем и лигандами обусловлено либо электростатическим взаимодействием положительно заряженного центрального иона с отрицательно заряженными лигандами, либо ион-дипольным взаимодействием центрального иона с полярными молекулами-лигандами.

* Теория была разработана применительно к кристаллическим веществам, а затем использована для комплексных соединений.

Одновременно имеет место отталкивание лигандов друг от друга. Наиболее устойчив комплекс при таком распределении лигандов вокруг центрального иона, при котором силы притяжения максимальны, а силы отталкивания минимальны. Теория кристаллического поля показывает, что устойчивость комплекса повышается, если происходит изменение электронной структуры комплексообразователя, у которого обычно энергетические уровни внешних *d*-орбиталей расщепляются на подуровни. Это приводит к изменению цвета комплекса, числа неспаренных электронов в комплексе и, следовательно, к изменению его магнитных свойств. Характер и степень изменения элекронной структуры зависит от типа лиганда. По степени влияния лигандов на электронную структуру центрального иона-комплексообразователя они располагаются в следующий ряд:

$$Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < NO_2 < CN^-$$

Этот ряд называют спектрохимическим. Лиганды, находящиеся в начале ряда (в левой части), называются слабыми, а лиганды, расположенные в конце ряда (в правой части), — сильными. Как правило, прочность комплекса возрастает с увеличением силы лиганда.

Метод молекулярных орбиталей (МО). Хотя теория кристаллического поля объясняет многие свойства комплексов, однако она рассматривает лишь электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. Во многих же случаях химическая связь близка к ковалентной. Теория кристаллического поля также не может объяснить химические связи в нейтральных комплексах. Более строгую трактовку химической связи дает метод МО (см. гл. II). Согласно этому методу, волновая функция комплекса представляет собой комбинацию волновых функций центрального атома и лигандов. Однако метод молекулярных орбиталей сложнее теории кристаллического поля, количественное решение его уравнений возможно лишь при использовании ЭВМ.

§ X.5. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т. е. при растворении практически полностью диссоциируют на комплексные ионы (внутреннюю сферу) и противоионы (внешнюю сферу). Например, процесс диссоциации при растворении гексацианоферрата (III) калия может быть записан по схеме:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Однако комплексные ионы являются слабыми элекролитами и диссоциируют лишь в незначительной степени. Так, например, ферроцианид-ион диссоциирует лишь частично:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$$

Применяя закон действующих масс к процессу диссоциации комплексного иона, можно записать

$$K_д = K_н = a_{Fe^{3+}} a^6_{CN^-} / a_{[Fe(CN)_6]^{3-}}.$$

Константа диссоциации $K_д$ характеризует способность комплексного иона распадаться на образующие его частицы и называется константой нестойкости $K_н$. Чем ниже значение константы нестойкости, тем прочнее, устойчивее комплекс. Как и любая константа равновесия, константа нестойкости зависит только от природы комплексного иона, растворителя, а также от температуры и не зависит от активности веществ в растворе.

Процесс распада комплексных ионов в растворе протекает многоступенчато, с последовательным отщеплением лигандов. Например, диссоциация иона аммиаката меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ происходит по четырем ступеням, соответствующим отрыву одной, двух, трех и четырех молекул аммиака:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$	$K_{д,I} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$	$K_{д,II} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3$	$K_{д,III} = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + NH_3$	$K_{д,IV} = 7{,}1 \cdot 10^{-5}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$K_н$

Для сравнительной оценки прочности различных комплексных ионов пользуются не константой диссоциации отдельных ступеней, а общей константой нестойкости всего комплекса, которую определяют перемножением соответствующих констант ступенчатой диссоциации. Например, константа нестойкости иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ будет равна

$$K_н = K_{д,I} K_{д,II} K_{д,III} K_{д,IV} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}.$$

Прочность комплексных ионов возрастает с увеличением степени окисления металла. Прочность комплексных ионов, образованных металлами побочных подгрупп, выше прочности ионов, образованных металлами главных подгрупп. Как правило, константа нестойкости уменьшается с увеличением силы лиганда.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $K[Ag(CN)_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

2. Составьте формулы следующих комплексных соединений платины (с указанием химических связей): $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

3. Составьте формулы следующих комплексных соединений кобальта (с указанием химических связей): $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

4. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях $Rb[SbBr_6]$, $K[SbCl_4]$, $Na[Sb(SO_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

5. Составьте формулы следующих комплексных соединений серебра (с указанием химических связей): $AgCl \cdot 2NH_3$, $AgCN \cdot KCN$, $AgNO_2 \cdot NaNO_2$. Координационное число серебра (I) равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

6. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[TiCl_8]$, $K_2[HgI_4]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

7. Из частиц Co^{3+}, NH_3, NO_2^- и K^+ можно составить семь формул комплексных соединений кобальта (с указанием химических связей), одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

8. Определите заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[HgBr_4]$, $[Fe(CN)_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}. Напишите формулу соединений, содержащих эти комплексные ионы.

9. Определите заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(NH_3)_5NO_3]$, $[Pd(NH_3)Cl]$, $[Ni(CN)_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+}, Pd^{2+}, Ni^{2+}. Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

10. Из частиц Cr^{3+}, H_2O, Cl^- и K^+ можно составить семь формул комплексных соединений хрома (с указанием химических связей), одна из которых $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

11. Составьте формулы следующих комплексных соединений кобальта (с указанием химических связей): $3NaNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$, $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$, $2KNO_2 \cdot NH_3 \cdot Co(NO_2)_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

12. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[PtCl_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в этих ионах?

13. Константы нестойкости комплексных ионов $[Co(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ соответственно равны; $8 \cdot 10^{-20}$, $4 \cdot 10^{-41}$, $1{,}4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), ионов CN^- больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

14. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CNS)_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1{,}0 \cdot 10^{-21}$, $6{,}8 \cdot 10^{-8}$, $2{,}0 \cdot 10^{-11}$, укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), больше ионов Ag^+.

15. Составьте формулы следующих комплексных соединений платины (II) (с указанием химических связей), координационное число которой равно четырем: $PtCl_2 \cdot 3NH_3$, $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot KCl$, $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

16. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Дайте этому объяснение и напишите молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

17. Константы нестойкости комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ соответственно равны $6{,}2 \cdot 10^{-36}$, $1{,}0 \cdot 10^{-37}$, $1{,}0 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

18. Какие орбитали в ионе комплексообразователя занимают электронные пары лигандов в соединении $[Cu(NH_3)_2]Cl_2$?

19. Напишите формулу комплексного иона, в котором комплексообразователем является ион Fe^{3+} с координационным числом, равным шести, а лигандами — ионы F^-. Каков заряд этого иона?

20. Напишите электронную формулу иона Zn^{2+}. Исходя из этой формулы, сделайте вывод о том, какие электронные орбитали иона Zn^{2+} участвуют в образовании комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

21. Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи, образуя гидроксосоединение с координационным числом шесть. Какова формула этого соединения?

22. Каков механизм образования химической связи между ионом Ni^{2+} и ионами CN^- в молекуле $K_2[Ni(CN)_4]$?

23. Определите заряд и координационное число комплексообразователя в комплексных соединениях $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_2[Co(CN)_4]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водном растворе.

24. При взаимодействии каких молекул образуется комплексное соединение $K_2[Zn(OH)_4]$? Напишите уравнение диссоциации этого соединения в водном растворе.

25. Определите заряд комплексного иона и заряд комплексообразователя в соединении $K_3[Al(OH)_6]$. Напишите уравнение диссоциации этого соединения в водном растворе.

26. Определите заряд комплексообразователя и координационное число в комплексном соединении $H[AuCl_4]$. Напишите уравнение диссоциации этого соединения в водном растворе.

27. При взаимодействии каких молекул получилось комплексное соединение $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$? Напишите уравнение диссоциации этого соединения и уравнение константы нестойкости комплексного иона.

28. Укажите для комплексных соединений $H_2[PtCl_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K[Al(OH)_4]$: а) комплексообразователь; б) координационное число комплексообразователя; в) заряд комплексообразователя; г) лиганды. Почему молекулы аммиака могут быть лигандами в комплексном соединении?

29. Какое комплексное соединение образуется в результате взаимодействия $CuCl_2$ с $4NH_3$? Чему равны заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя? Напишите уравнение константы нестойкости полученного комплексного иона.

30. Напишите формулу комплексного иона, в котором комплексообразователь — ион Cu^{2+} с координационным числом, равным четырем, а лиганды — молекулы воды. Напишите уравнения диссоциации этого соединения в водном растворе.

Глава XI

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ XI.1. ОСОБЕННОСТИ, ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения углерода (кроме наиболее простых) получили название органических. Это либо природные, либо искусственно полученные вещества.

Особенности органических соединений. Органические соединения очень многочисленны и разнообразны, их число превышает 4 млн. Разнообразие органических соединений в значительной мере обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом. Вследствие высокой прочности связей углерод — углерод образуются цепи, состоящие из большого числа углеродных атомов. Цепи могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклы). Углерод взаимодействует со многими другими атомами. С водородом углерод образует соединения, называемые углеводородами. Разнообразие органических соединений также обусловлено явлением изомерии, которое заключается в существовании веществ одинаковых по составу и

молекулярной массе, но различных по структуре и пространственному расположению атомов.

К особенностям органических соединений можно также отнести существование гомологических рядов, у которых каждый последующий член может быть произведен от предыдущего добавлением одной определенной для данного ряда группы атомов. Например, в гомологическом ряду предельных углеводородов такой группой является CH_2. Гомологический ряд характеризуется общей формулой, например C_nH_{2n+2}, для предельных углеводородов. Члены гомологического ряда имеют определенную общность в химических свойствах. В то же время происходит закономерное изменение физических свойств элементов по мере увеличения числа групп.

Для большинства органических соединений характерна относительно невысокая скорость химических взаимодействий при обычных условиях. Это обусловлено высокой прочностью ковалентной связи углерод — углерод и углерода с другими атомами и относительно малой разностью энергии связи углерода с различными атомами:

Связь	C—H	C—C	C—Cl	C—N	C—S
Энергия связи, кДж/моль	415	356	327	293	259
Разность электроотрицательностей	0,4	0,0	0,5	0,5	0,0

В ряду значений электроотрицательности углерод занимает среднее положение между типичными окислителями и восстановителями, поэтому разность электроотрицательностей углерода с большинством других атомов относительно невелика. В силу этого химические связи в органических соединениях, как правило, малополярны. Большинство органических соединений не способно к электролитической диссоциации.

Температура плавления большинства органических соединений относительно невысокая (до 100—200 °С). При высокой температуре они сгорают на воздухе в основном до диоксида углерода и паров воды.

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. В 1861 г. А. М. Бутлеров сформулировал основные положения теории химического строения.

1. Атомы в органической молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обусловливает химическое строение молекул.

2. Молекулы с одинаковым составом могут иметь разное химическое строение и соответственно обладать различными свойствами. Такие молекулы называют *изомерами*. Для данной эмпирической формулы можно вывести определенное число теоретически возможных изомеров.

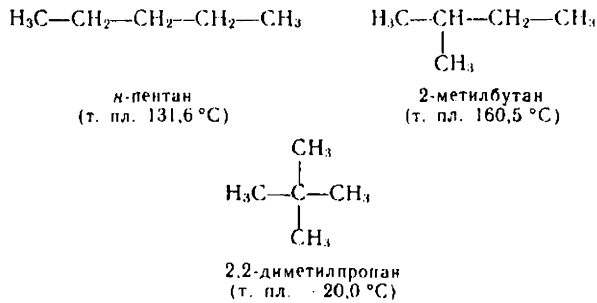
3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние

друг на друга, т. е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Следует отметить, что взаимное влияние испытывают не только связанные атомы, но и непосредственно не связанные друг с другом.

4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу.

Таким образом, свойства любого вещества могут быть описаны, если известны его химический состав, химическое строение и взаимное влияние атомов. Теория А. М. Бутлерова позволила объяснить особенности свойств органических соединений, в частности явление изомерии.

Изомерия. Различают структурную и пространственную изомерию. Структурная изомерия обусловлена различным порядком связей углеродных атомов (изомерия скелета) или различным расположением функциональных групп или кратных связей (изомерия положения). Изомерию скелета можно иллюстрировать изомерами пентана (C_5H_{12}):

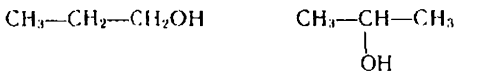


н-пентан (т. пл. 131,6 °С)

2-метилбутан (т. пл. 160,5 °С)

2,2-диметилпропан (т. пл. −20,0 °С)

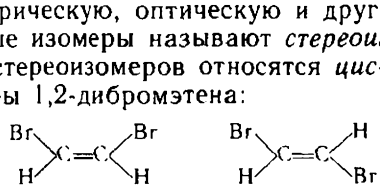
Изомерию положения можно показать на примере пропилового спирта:



пропиловый спирт (т. пл. −127 °С)

изопропиловый спирт (т. пл. −88,5 °С)

Пространственная изомерия обусловлена различным расположением химических связей атомов углерода в пространстве и включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии. Пространственные изомеры называют *стереоизомерами*. К числу геометрических стереоизомеров относятся *цис*- и *транс*-изомеры, например изомеры 1,2-дибромэтена:



цис-форма

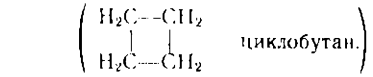
транс-форма

Оптические изомеры имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, связанных с четырьмя различными атомами

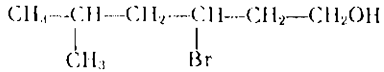
или группами атомов. Такие изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света *вправо или влево.*

Классификация органических соединений. Органические соединения могут иметь открытую и замкнутую цепи и соответственно называются *ациклическими* (алифатическими) и *циклическими* соединениями. Ациклические соединения с ординарными (не кратными) связями между атомами углерода называют *предельными*, а с двойными или тройными связями между атомами углерода — *непредельными* соединениями. Циклические соединения подразделяются на карбо- и гетероциклические соединения. Кольца карбоциклических соединений содержат лишь атомы углерода. К карбоциклическим относятся ароматические и алициклические соединения. Кольца гетероциклических соединений наряду с углеродом содержат другие атомы, например азот, кислород, серу, фосфор. В соответствии с международной систематической номенклатурой названия органических соединений слагаются из словесных обозначений частей их структуры и знаков, *указывающих способ связей этих частей. Основная часть* названия соединения состоит из названия самой длинной неразветвленной цепи атомов углерода. Число углеродных атомов в цепи (кольце) обозначаются греческими числительными (кроме первых четырех, обозначаемых «мет» — 1, «эт» — 2, «проп» — 3, «бут» — 4 атома), например «гекс» — 6, «окт» — 8.

С помощью суффиксов или префиксов обозначают классы соединения. Например, суффикс *-ан* входит в названия предельных соединений (пропан C_3H_8, гептан C_7H_{14}), *-ин* — соединений с тройной связью в основной цепи (пропин $CH_2—C{\equiv}CH$), *-ол* — спиртов, префикс *-цикло* — циклических соединений



С помощью суффикса *-ил* обозначают соответствующие радикалы (например, C_2H_5 — этил). Функциональным группам, входящим в состав соединений, присвоены соответствующие названия, например: COOH — карбокси, SO_3H — сульфо, OH — гидрокси, NH_2 — амино, NO — нитрозо. Число одинаковых заместителей обозначают приставками (ди, три, тетра и т. д.), с помощью цифр обозначают порядковые номера углеродных атомов, у которых имеются боковые цепи или функциональные группы. (Для обозначения боковых цепей и функциональных групп используются дефисы, запятые, скобки.) В качестве примера приведем название одного соединения



5-метил-3-бромгексанол-1

Наряду с систематической существуют другие виды номенклатур.

До сих пор используют тривиальные названия, которые исторически получили те или иные соединения.

Классификация химических реакций по характеру разрыва химической связи. При протекании химических реакций ковалентные связи в органических соединениях разрываются либо по гомолитическому, либо гетеролитическому механизму. При *гомолитическом* разрыве связи электронная пара распадается на два электрона и соответственно возникают два атома (или две группы атомов) с неспаренными электронами — радикалы. К гомолитическим относятся реакции радикальной полимеризации, горения органических соединений и др.

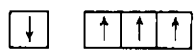
При гетеролитическом разрыве связи электронная пара переходит к одному из атомов (или к одной из групп атомов), в результате этого возникают катионы и анионы, которые принимают участие в последующих взаимодействиях. Реакции, возникающие при гетеролитическом разрыве связи, называются *гетеролитическими* или *ионными*.

Положительно заряженные ионы, например карбонил-ион $-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{+}$, стремятся в ходе реакции получить электроны, поэтому они называются *электрофильными* или *электроноакцепторными* реагентами.

Отрицательно заряженные ионы, например I^-, CH_3COO^-, стремятся отдать электроны или взаимодействовать с такими частями молекул, которые несут положительный заряд, поэтому они называются *электронодонорными* или *нуклеофильными*. Большинство органических реакций протекает по гетеролитическому механизму.

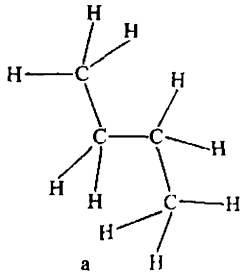
§ XI.2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Природа химических связей в углеводородах. Атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона.

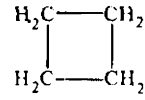


При образовании химических связей может происходить sp^3-, sp^2- или sp-гибридизация атомных орбиталей углерода.

При sp^3-гибридизации возникают четыре равноценные орбитали, расположенные в пространстве относительно друг друга под углом 109,5°. Каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи с другими атомами углерода и с атомами водорода. В результате образуются предельные углеводороды или алканы, у которых все валентности углеродных атомов насыщены



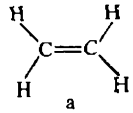
а



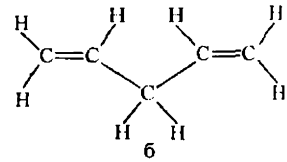
б

Простая углерод-углеродная связь способна вращаться вокруг своей оси, поэтому происходит постоянное изменение (конформация) формы молекул. Вследствие внутреннего движения в молекулах углеродные цепи могут образовать кольца (циклы), в результате возникают алициклические соединения или циклоалканы.

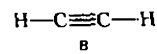
В случае sp^2-гибридизации у атома углерода появляются три гибридные орбитали и сохраняется одна негибридная p-орбиталь. Гибридные орбитали находятся в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга, а p-орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. Соответственно атом углерода образует три σ-связи с атомом углерода и атомом водорода и одну π-связь с атомом углерода. При sp^2-гибридизации атомных орбиталей у двух атомов углерода образуются алкены — непредельные углеводороды с одной двойной связью



а



б



в

При sp^2-гибридизации атомных орбиталей у четырех атомов углерода образуются диены (алкадиены) — непредельные углеводороды с двумя двойными связями. sp^2-Гибридизация шести атомов углерода приводит к замыканию шестичленного кольца и возникновению плоской молекулы бензола. У каждого атома углерода имеется также по одному негибридизованному p-электрону, который в случае бензола является нелокализованным. Эти шесть p-электронов образуют сопряженные π-связи и принадлежат всем атомам углерода в молекуле. Поэтому молекула бензола изображается следующей схемой: 

При *sp*-гибридизации у атома углерода возникают две гибридные орбитали под углом 180° относительно друг друга и сохраняются две негибридные *p*-орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атом углерода образует две σ-связи с атомом углерода и (или) с атомом водорода и две π-связи с атомом углерода. В результате образуется алкин — непредельный углеводород с тройной связью.

Алканы. Гомологический ряд алканов или парафиновых углеводородов характеризуются формулой C_nH_{2n+2}. Низшие алканы являются газами, промежуточные — жидкостями, высшие — твердыми веществами. Алканы в основном получают из природного газа, нефти и угля. Вследствие насыщенности и малополярного характера химических связей алканы при обычных условиях химически инертны, не вступают в реакции присоединения, не реагируют со щелочами и кислотами. Однако у них происходит замещение атома водорода галогенами и другими атомами. Такие реакции обычно идут по цепному радикальному механизму. Алканы широко используются в энергетике как составные части многих видов топлива.

Алкены — непредельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n}, имеющие одну двойную связь. Их называют также олефинами или этиленовыми углеводородами. Одним из основных методов их получения является крекинг нефти. Наличие двойной связи в молекуле алкенов обусловливает их высокую реакционную способность. Для алкенов характерна реакция присоединения, в процессе которой разрывается двойная химическая связь, например:

$$\underset{\text{пропен (пропилен)}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3{-}CHCl{-}CH_3}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOH \rightarrow \underset{\text{2-пропанол}}{CH_3{-}CHOH{-}CH_3}$$

Алкены относительно легко полимеризуются, это их свойство используют в технике для получения различных полимерных материалов. Алкены вступают и в реакцию замещения. При потере водорода в процессе замещения образуются радикалы, в названия которых входит суффикс *-енил*, например пропенил $-CH_2-CH{=}CH_2$. Радикал этенил $-CH{=}CH_2$ называют также винилом. В название соединения, образуемого в результате реакции замещения, входит название радикала, например $CH_2{=}CHBr$ (бромэтенил или бромвинил).

Диены (алкадиены) — углеводороды с двумя двойными связями с общей формулой C_nH_{2n-2}. Диеновые углеводороды, как и алкины, относительно легко вступают в реакции присоединения. Значительное отличие в химических свойствах наблюдается между алкенами и диенами с сопряженными двойными связями, у которых двойные связи разделены ординарной связью. Вследствие эффекта сопряжения происходит делокализация π-электро-

нов и более равномерное распределение электронной плотности по молекуле. Соответственно структуру молекулы можно записать в следующем виде:

$$CH_2\ \ CH\ \ CH\ \ CH_2$$

Такая перестройка приводит к повышению устойчивости молекулы. Возникшие связи (по энергии и длине) занимают промежуточное положение между двойными и ординарными связями. В ходе реакции взаимодействия таких диенов с галогенами и другими электрофильными реагентами последние присоединяются в положения 1, 4 или 1, 2. Реакция сопровождается не только разрывом, но и перегруппировкой связей, например:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Алкадиены с сопряженными двойными связями легко вступают в реакцию полимеризации, на этом их свойстве основано получение каучуков.

Алкины — углеводороды с тройной связью с общей формулой C_nH_{2n-2}. Простейший алкин $HC{\equiv}CH$, называемый этином или ацетиленом, широко используется в кислородно-ацетиленовых горелках, в которых пламя имеет очень высокую температуру (3200 К). Алкины, будучи ненасыщенными соединениями, обладают высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакцию присоединения, превращаясь в алкены или алканы и их производные, например:

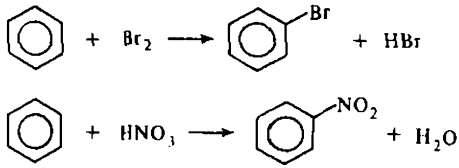
$$\underset{\text{этин}}{HC{\equiv}CH} + HCl \rightarrow \underset{\text{хлорвинил}}{CHC{=}CH_2}$$

$$HC{\equiv}CH + H_2 \rightarrow \underset{\text{этен}}{H_2C{=}CH_2}$$

$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow \underset{\substack{\text{этаналь}\\(\text{ацетальдегид})}}{CH_3{-}C{<}^{O}_{H}}$$

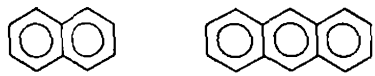
Этины также могут полимеризоваться.

Ароматические углеводороды — это планарные (плоские) циклические соединения, у которых образуется единая сопряженная система электронов. Типичным представителем ароматических углеводородов является бензол. Как было показано ранее, негибридизированные *p*-электроны атомов углерода в бензоле образуют систему сопряженных нелокализованных π-связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, по энергии и длине они занимают промежуточное положение между ординарными и двойными связями. Поэтому бензол и его гомологи (C_nH_{2n-6}) достаточно устойчивы, реакции их окисления и присоединения протекают с трудом. Для ароматических углеводородов характерна реакция электрофильного замещения водорода на другие атомы или группы атомов, например:



Водород можно также заменить на сульфогруппы —SO_3H, гидрокси-группу —OH, алкильные радикалы. В результате реакции замещения образуются соединения, в названия которых входит название радикала фенила —C_6H_5. Ароматические радикалы называют арильными (Ar).

Наряду с моноциклическими существуют полициклические ароматические углеводороды, например:



нафталин антрацен

Алициклические углеводороды. Циклические углеводороды, не содержащие в своем составе ароматических циклов, получили название алициклических. Непредельные алициклические углеводороды называют циклоалканами или нафтенами. Их получают из некоторых видов нефти, например, из бакинской. Прочность циклов снижается с уменьшением числа атомов углерода в цикле из-за увеличения напряжения вследствие изменения валентных углов при образовании связей. Характерной для циклоалканов является реакция замещения. Малые циклы склонны к реакциям присоединения, сопровождающимся разрывом циклов.

При замещении водорода циклоалканов органическими углеводородными радикалами появляются боковые цепи. Поэтому наряду с гомологическим рядом циклоалканов с общей формулой C_nH_{2n} существуют гомологические ряды циклоалканов, образуемые за счет роста боковых цепей. При этом боковые цепи могут представлять собой как предельные, так и непредельные углеводороды.

§ XI.3. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов, называемых функциональными группами, получают производные углеводородов: галогенопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д. Введение той или иной функциональной группы в состав соединения, как правило, коренным образом изменяет его свойства. Например, введение карбокси-группы — COOH приводит к появлению кислотных свойств у органических соединений. Сокращенную формулу производных углеводородов можно записать в виде RФ, где R — остаток углеводородов (радикал), Ф — функ-

циональная группа. Например, карбоновую кислоту в общем виде можно представить формулой RCOOH.

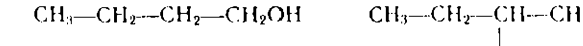
Галогенопроизводные углеводородов. Формулу галогенопроизводного углеводорода можно представить в виде $RFal_n$, где Fal — галоген; n — число атомов галогена. Вследствие *полярности связи галоген — углерод галоген относительно легко замещается* на другие атомы или функциональные группы, поэтому галогенопроизводные углеводородов широко используются в органическом синтезе. Прочность связи углерод — галоген растет от иода к фтору ($E_{C-I} = 213$ кДж/моль, $E_{C-F} = 485$ кДж/моль), поэтому фтороуглеводороды имеют высокую химическую устойчивость. Галогенопроизводные углеводородов широко применяются в технике. Так, многие из них (дихлорметан CH_2Cl_2, тетрахлорметан CCl_4, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$ и др.) используются как *растворители*.

Вследствие высокой теплоты испарения, негорючести, нетоксичности и химической инертности фтороуглероды и смешанные галогенопроизводные нашли применение в качестве рабочих тел в холодильных устройствах — хладонов (фреонов), например: CF_2Cl_2 (хладон 12), CF_2ClBr (хладон 12B1), CHF_2Cl (хладон 22), $C_2H_4Cl_2$ (хладон 114). Хладоны также используются при тушении пожаров. В связи с массовым применением хладонов (фреонов) возникла проблема предотвращения их вредного *влияния на окружающую среду, поскольку при испарении* хладонов происходит их разложение и взаимодействие галогенов, особенно фтора, с озонным слоем.

Галогенопроизводные предельных углеводородов, например $CH_2{=}CHCl$ и $CF_2{=}CF_2$, служат исходными мономерами для получения ценных полимеров (поливинилхлорида, фторопласта).

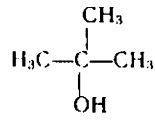
Спирты и фенолы. Спирты — это производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксидные группы. В зависимости от углеводородов, *спирты подразделяются на предельные* и непредельные, по числу гидроксидных групп в соединении различают одноатомные (например, C_4H_9OH) и многоатомные (например, глицерин $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$) спирты. В зависимости от числа углеродных атомов, соединенных с атомом углерода, у которого расположена гидроксидная группа, различают первичные ($-CH_2OH$), вторичные ($>CHOH$) и третичные ($-COH$) спирты.

Название спиртов получают добавлением суффикса *-ол* к названию углеводорода (*или -диол, триол* и т. д. в случае многоатомных спиртов), а также указанием номера атома углерода, у которого расположена гидроксидная группа, например:

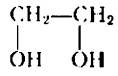


1-бутанол (первичный спирт)

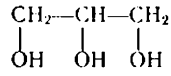
2-бутанол (вторичный спирт)



2-метил-2-пропанол
(третичный спирт)



1,2-этандиол
(этиленгликоль)



1,2,3-пропантриол
(глицерин)

Из-за полярности связи кислород — водород молекулы спиртов полярны. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, однако по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале влияние гидроксидной группы на свойства уменьшается и растворимость спиртов в воде понижается. Молекулы спиртов ассоциированы из-за образования водородных связей между ними, поэтому температуры их кипения выше температур кипения соответствующих углеводородов.

Спирты являются амфотерными соединениями, при воздействии щелочных металлов образуются легко гидролизуемые алкоголяты:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + {}^1/_2H_2$$

При взаимодействии с галогеноводородными кислотами происходит образование галогенопроизводных углеводородов и воды:

$$C_2H_5OH + HCl \rightarrow C_2H_5Cl + H_2O$$

Однако спирты — очень слабые электролиты.

Простейшим из предельных спиртов является метанол CH_3OH, который получают из оксида углерода и водорода под давлением, при повышенной температуре в присутствии катализатора:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Учитывая относительную простоту синтеза метанола, возможность получения исходных реагентов из угля, некоторые ученые предполагают, что метанол в будущем найдет более широкое применение в технике, в том числе в транспортной энергетике. Смесь метанола и бензина может быть эффективно использована в двигателях внутреннего сгорания. Недостатком метанола является его высокая токсичность.

Этанол C_2H_5OH получают брожением углеводов (сахара или крахмала):

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

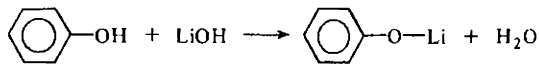
Исходным сырьем в этом случае служат либо пищевые продукты, либо целлюлоза, которую гидролизом превращают в глюкозу. В последние годы все более широкое применение получает метод каталитической гидратации этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

Использование метода гидролиза целлюлозы и гидратации этилена позволяет экономить пищевое сырье. Хотя этанол один из наименее токсичных спиртов, однако из-за него гибнет значительно

больше людей, чем из-за любого другого химического вещества.

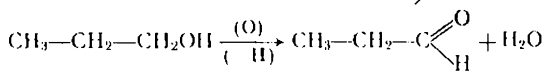
При замещении водорода ароматического кольца на гидроксидную группу образуется фенол. Под влиянием бензольного кольца полярность связи кислород — водород возрастает, поэтому фенолы диссоциируют в бо́льшей степени, чем спирты, проявляют кислотные свойства. Атом водорода в гидроксидной группе фенола может быть замещен на катион металла под воздействием основания:



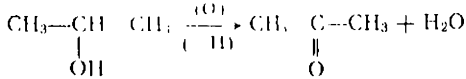
фенол — фенолят лития

Фенол широко используется в промышленности, в частности служит сырьем для получения фенолформальдегидных полимеров.

Альдегиды и кетоны. При окислении и каталитическом дегидрировании спиртов можно получить альдегиды и кетоны — соединения, содержащие карбонильную группу $>C=O$:



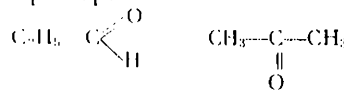
первичный спирт — альдегид



вторичный спирт — кетон

Как видно, при окислении или дегидрировании первичного спирта получается альдегид, вторичного спирта — кетон. Атом углерода карбонильной группы альдегидов связан с одним атомом водорода и с одним атомом углерода (радикалом). Атом углерода карбонильной группы кетонов связан с двумя атомами углерода (с двумя радикалами).

Названия альдегидов и кетонов производят от названий углеводородов, прибавляя суффиксы *-аль* в случае альдегида и *-он* в случае кетона, например:



пропаналь — 2-пропанон (диметилкетон или ацетон)

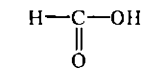
Связь кислород — углерод карбонильной группы альдегидов сильно поляризована, поэтому альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью, они являются хорошими восстановителями, легко вступают в реакции замещения, присоединения, конденсации и полимеризации. Простейший альдегид — метаналь (формальдегид или муравьиный альдегид) $H-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup H}$ склонен к

самопроизвольной полимеризации. Его применяют для получения фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол и полиформальдегида.

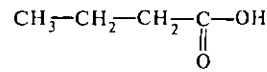
Кетоны обладают меньшей реакционной способностью, чем альдегиды, так как карбонильная группа менее полярна. Поэтому они труднее окисляются, восстанавливаются и полимеризуются. Многие кетоны, в частности ацетон, являются хорошими растворителями.

Карбоновые кислоты. У карбоновых кислот функциональной является карбоксильная группа —COOH. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле кислоты их подразделяют на одно-, двух- и многоосновные, а в зависимости от радикала, связанного с карбоксильной группой, — на алифатические (предельные и непредельные), ароматические, алициклические и гетероциклические. По систематической номенклатуре названия кислот производят от названия углеводорода, добавляя окончание *-овая* и слово кислота, например $CH_3CH_2CH_2COOH$ — бутановая кислота.

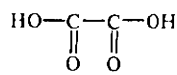
Однако часто применяют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например:



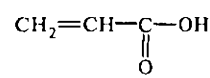
муравьиная кислота



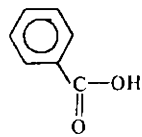
масляная кислота



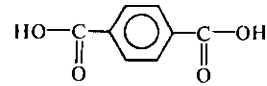
щавелевая кислота



акриловая кислота

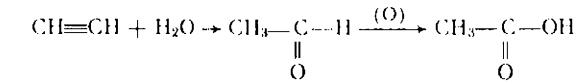


бензойная кислота

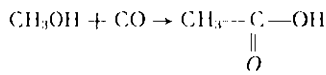


терефталевая кислота

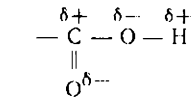
Кислоты обычно получают окислением альдегидов. Например, при гидратации ацетилена с последующим окислением образующегося ацетальдегида получают уксусную кислоту:



Недавно был предложен способ получения уксусной кислоты, основанный на реакции метанола с монооксидом углерода в присутствии родиевого катализатора

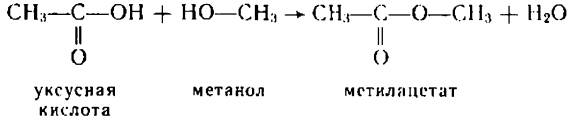


Кислотные свойства карбоксильной группы обусловлены отщеплением протона при электролитической диссоциации кислот. Отщепление протона связано со значительной поляризованностью связи О—Н, вызванной смещением электронной плотности от атома углерода к атому кислорода карбоксильной группы



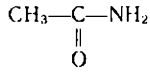
Все карбоновые кислоты — слабые электролиты и в химическом отношении ведут себя подобно неорганическим слабым кислотам. Они взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли.

К одной из особенностей карбоновых кислот можно отнести их взаимодействие с галогеном, приводящее к образованию галогенозамещенных карбоновых кислот. Из-за присутствия галогенов в молекуле кислоты происходит поляризация связи О—Н, поэтому галогенозамещенные кислоты являются более сильными, чем исходные карбоновые кислоты. Со спиртами кислоты образуют сложные эфиры



уксусная кислота — метанол — метилацетат

При замещении гидроксидной группы кислот на аминогруппу $—NH_2$ образуются амиды кислот, например



формамид

Карбоновые кислоты широко применяются в технике. Некоторые из них являются исходными соединениями для получения волокон, пленок и лаков. Например, терефталевая кислота используется для получения лавсана и терилена, адипиновая кислота $HOOC(CH_2)_4COOH$ — найлона, акриловая кислота — органического стекла.

Амины. При замещении в аммиаке водорода на органические радикалы получают амины. По числу замещаемых радикалов различают первичные $R—NH_2$, вторичные  и третичные  амины. Амин также можно считать производными углеводородов, у которых водород замещен на аминогруппу

($-NH_2$, $>NH$ или $>N-$). Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства.

$$RNH_2 + HOH \rightleftharpoons [RNH_4]^+ + OH$$

При взаимодействии с кислотами они образуют соли

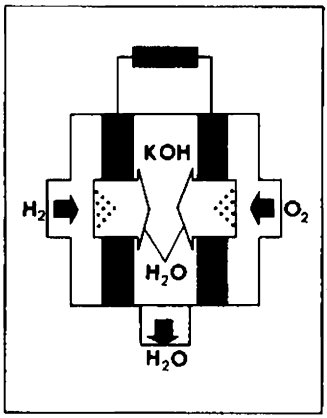
$$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl$$

Амины являются исходным сырьем для получения красителей, высокомолекулярных и других соединений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите все структурные изомеры гексана.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия пентена с HBr и H_2O. Опишите химические свойства полученных продуктов.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия метилэтина с HBr и H_2O. Опишите химические свойства полученных продуктов.
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия этилбензола с Cl_2 и HCl.
5. Напишите уравнения реакций взаимодействия 1-пентанола с калием и HBr. Опишите свойства полученных продуктов.
6. Напишите реакцию получения 1-бутаналя. Опишите его химические свойства.
7. Напишите уравнение реакции получения масляной кислоты.
8. Напишите уравнения реакций получения сложного эфира масляной кислоты и этанола.
9. Напишите уравнения реакции взаимодействия бутена с HI и H_2O. Опишите химические свойства полученных продуктов.
10. Напишите уравнения реакций взаимодействия бутина с HBr, H_2O и H_2.
11. Напишите уравнение реакции получения бромпентана из спирта.
12. Как получить альдегид? Приведите реакцию получения бутаналя.
13. Как получить кетон? Приведите реакцию получения 2 бутанона.
14. Как получают непредельные органические кислоты? Напишите уравнение реакции получения пентановой кислоты.
15. Напишите уравнение реакции получения сложного эфира бутилацетата.

5



СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Глава XII
Химия конструкционных и электрохимических материалов

Глава XIII
Полимерные материалы и их применение в энергетике

Глава XIV
Химия воды и топлива. Химия и охрана окружающей среды

Глава XV
Ядерная химия и радиохимия

Глава XVI
Электрохимические процессы в энергетике, электронике и автоматике

Глава XII

ХИМИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Конструкционные материалы (металлы, их сплавы, полимеры), а также проводники, полупроводники и диэлектрики (электротехнические материалы) используются в энергетике, электротехнике, автоматике и других областях современной техники.

Разнообразие конструкционных материалов огромно.

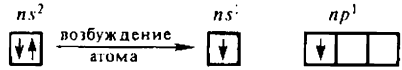
Особенно широко применяются в создании конструкционных и электротехнических материалов магний, алюминий, *d*-металлы и полимеры.

В настоящей главе рассматриваются свойства *d*-металлов и их соединений, а также химия полупроводниковых материалов. Свойства магния и алюминия (см. гл. IX, полимеров — гл. XIII.

§ XII.1. СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ III—VII ГРУПП

Переходными называют элементы, нейтральные атомы которых имеют частично заполненные электронами d-энергетические подуровни. Заполнение d-подуровня происходит у элементов больших периодов; d-элементы расположены в больших периодах непосредственно после s-элементов, а за ними следуют p-элементы (отсюда и название «переходные»). Электронные конфигурации атомов переходных элементов отвечают формуле $\ldots(n-1)d^{1-8}ns^2$ (n — номер периода)*.

Все переходные элементы проявляют металлические свойства. Это связано с электронной конфигурацией их атомов — два электрона во внешнем электронном слое (ns^2), так же как у атомов s-элементов II группы. Поэтому для переходных элементов характерна низшая валентность, равная двум**:



Однако переходные металлы отличаются от s-металлов многообразием валентных состояний, что также связано с электронной конфигурацией их атомов: незавершенный d-подуровень предвнешнего электронного слоя $(n-1)d^{1-8}$, в то время как у атомов s-металлов устойчивая восьмиэлектронная конфигурация предвнешнего слоя $(n-1)s^2p^6$.

Многообразие валентных состояний объясняет существование большого числа химических соединений у переходных элементов по сравнению с остальными металлическими элементами периодической системы. Оксиды и гидроксиды переходных элементов, в которых они имеют низшую степень окисления, проявляют обычно основные свойства (например, MnO и $Mn(OH)_2$), в то время как высшие оксиды и гидроксиды характеризуются амфотерными (например, TiO_2 и $Ti(OH)_4$) или чаще кислотными (например, Mn_2O_7 и $HMnO_4$) свойствами. Соединения переходных элементов с низшей степенью окисления могут быть восстановителями в химических реакциях. Так, например, $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ в реакции

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

а с высшей степенью окисления могут быть только окислителями. Так, например, $Mn^{7+} + 3e^- \rightarrow Mn^{4+}$ в реакции

$$2KMnO_4 + 3K_2S + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3S + 8KOH$$

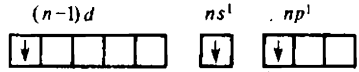
---

* В атомах некоторых d-элементов происходит «провал» электрона (иногда двух электронов) с подуровня ns на подуровень $(n-1)d$. В этих случаях электронные конфигурации атомов отвечают формулам $\ldots(n-1)d^{1-9}ns^1$ или $\ldots(n-1)d^{1-10}ns^0$ (см. § XII.2 и XII.3).

** В соответствии с электронной конфигурацией внешнего s-подуровня ns^1 или ns^0 для некоторых d-элементов характерны низшие валентности, равные единице или нулю.

Первым *d*-элементом в периодической системе является 21-й элемент — скандий.

Элементы подгруппы скандия. Скандий Sc и его электронные аналоги — иттрий Y, лантан La и актиний Ac являются элементами побочной подгруппы третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура их атомов выражается формулой $(n-1)d^1ns^2$, где n — номер внешнего слоя, совпадающий с номером периода. При возбуждении атома внешние *s*-электроны распариваются, поэтому скандий и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Однако для всех этих элементов более характерна валентность, равная трем, которая отвечает максимально возможному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях:



Массовое содержание скандия, иттрия и лантана в земной коре составляет приблизительно 10^{-3} %. Массовое содержание актиния в земной коре значительно ниже (порядка 10^{-9} %), поскольку оба его изотопа ^{227}Ac и ^{228}Ac, встречающиеся в природе, радиоактивны.

Скандий, иттрий, лантан и актиний — серебристо-белые металлы. Некоторые константы, характеризующие физические и химические свойства этих металлов:

	Sc	Y	La	Ac
Плотность, г/см³	2,9	4,5	6,2	10,1
Температура плавления, °С	1530	1500	920	1050
Температура кипения, °С	2830	3340	3450	3200
Радиус атома, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,083	0,097	0,104	0,111
Электроотрицательность (Li = 1)	1,3	1,3	1,1	
Стандартный электродный потенциал, В	−2,08	−2,37	−2,52	−2,60

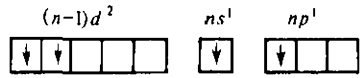
По химической активности скандий, иттрий, лантан и актиний уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам. В ряду Sc—Y—La—Ac химическая активность заметно возрастает. С кислородом и хлором скандий и его аналоги энергично взаимодействуют на холоду, с другими неметаллами — при более или менее повышенных температурах. С малоактивными неметаллами скандий и его аналоги образуют тугоплавкие соединения типа интерметаллических, например ScB_2, YB_2, LaB_6, ScC, LaC_2 и др.

Оксиды $Э_2O_3$ — тугоплавкие белые вещества с высокими теплотами образования (ΔH^0_{298} от −1650 до −2000 кДж/моль). Sc_2O_3 и Y_2O_3 в воде не растворяются; взаимодействие La_2O_3 с водой сопровождается выделением значительного количества теплоты. В ряду гидроксидов $Sc(OH)_3$—$Y(OH)_3$—$La(OH)_3$—

$Ac(OH)_3$ основные свойства нарастают: так $Sc(OH)_3$ — амфотерен, а $La(OH)_3$ — *довольно сильное основание.*

Металлы подгруппы скандия и их соединения широкого применения пока не имеют. Однако в настоящее время намечаются пути использования соединений скандия в электронике: некоторые ферриты, содержащие небольшие количества оксида скандия, применяются в быстродействующих счетно-решающих устройствах. Металлический скандий используется в электровакуумной технике как геттер (*поглотитель газов*). Оксид иттрия также применяется в производстве ферритов, лазеров и материалов, имеющих высокотемпературную сверхпроводимость. Ферриты, содержащие иттрий, используются в слуховых приборах, в ячейках памяти счетно-решающих устройств. Изотоп ^{90}Y применяют в медицине. Лантан применяется главным образом в смеси с лантаноидами.

Элементы подгруппы титана. Титан Ti и его электронные аналоги — цирконий Zr, гафний Hf и искусственно полученный в 1964 г. курчатовий Ku являются элементами побочной подгруппы четвертой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура их атомов выражается формулой $...(n-1)d^2ns^2$, где n — номер внешнего слоя, совпадающий с номером периода. При возбуждении атома внешние s-электроны распариваются, поэтому титан и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Но более характерно для них четырехвалентное состояние, отвечающее максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях:



В ряду Ti—Zr—Hf устойчивость двух- и трехвалентного состояния уменьшается, а четырехвалентного возрастает.

Массовое содержание титана в земной коре составляет 0,6 %, что выше содержания меди, свинца или цинка. Цирконий и гафний — рассеянные элементы. Гафний в природе обычно сопутствует цирконию.

Титан, цирконий и гафний являются типичными металлами, напоминающими по внешнему виду сталь. Они тугоплавки, хорошо поддаются механической обработке. Однако присутствие в этих металлах примесей кислорода, азота, углерода или водорода весьма отрицательно сказывается на их пластичности, ковкости, прочности на разрыв и других механических характеристиках. Основные константы, характеризующие свойства рассматриваемых металлов:

	Ti	Zr	Hf	Ku*
Плотность, г/см^3	4,5	6,5	13,1	18
Температура плавления, °С	1668	1852	2200	2100
Температура кипения, °С .	3500	3600	5400	5500

* Для курчатовия приведены предсказываемые данные.

Относительная электрическая проводимость (Hg = = 1)	1	2	3	
Радиус атома, нм .	0,146	0,160	0,159	0,160
Радиус иона $Э^{4+}$, нм .	0,064	0,082	0,082	0,078
Электроотрицательность (Li = 1)	1,6	1,6	1,53	
Стандартный электродный потенциал*, В . .	—1,63	—1,53		

Радиусы атомов циркония и гафния, а также радиусы их ионов ($Э^{4+}$) из-за лантаноидного сжатия имеют почти одинаковые размеры. Поэтому свойства циркония и гафния очень близки. Разделение Zr и Hf — одна из сложнейших проблем химической технологии.

Титан и его аналоги покрываются на воздухе чрезвычайно прочной защитной пленкой $ЭO_2$. Поэтому при обычной температуре они коррозионно-устойчивы в атмосферных условиях и химически устойчивы во многих агрессивных средах. Так, коррозионная стойкость титана превышает стойкость нержавеющей стали. В азотной кислоте Ti, Zr и Hf пассивируются. Цирконий и гафний (титан в меньшей степени) устойчивы в растворах щелочей. Концентрированная HCl растворяет при нагревании только титан (образуется $TiCl_3$), цирконий и гафний в соляной кислоте не растворяются. Они растворяются лишь в тех кислотах, с которыми образуют в процессе взаимодействия анионные комплексы**. Например, Zr и Hf можно растворить в плавиковой кислоте или в царской водке:

$$Zr + 6HF = 2H_2 + H_2[ZrF_6]$$

$$3Zr + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[ZrCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

При высоких температурах защитное действие оксидной пленки ослабевает, и металлы проявляют заметную химическую активность. В кислороде титан, цирконий и гафний сгорают, образуя диоксиды $ЭO_2$. Они энергично соединяются также с галогенами ($ЭHal_4$), серой ($ЭS_2$), азотом и углеродом. В порошкообразном состоянии Ti, Zr и Hf способны поглощать большие количества водорода.

Диоксиды $ЭO_2$ — тугоплавкие соединения, характеризующиеся повышенной химической стойкостью; они не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах и щелочах, только при нагревании они медленно реагируют с плавиковой и концентрированной серной кислотами. Со щелочами диоксиды взаимодействуют лишь при сплавлении

$$TiO_2 + BaO = BaTiO_3$$

---

* Для титана $E^0_{Ti^{2+}/Ti^0}$; для циркония $E^0_{Zr^{4+}/Zr^0}$.

** Для титана, циркония и гафния характерна склонность к образованию комплексных соединений, в которых $Э^{4+}$ имеет чаще всего координационное число, равное шести, $[ЭHal_6]^{2-}$.

Диоксиды титана TiO_2 и циркония ZrO_2 широко применяются при изготовлении тугоплавких стекол, эмалей, глазурей, а также жароупорной лабораторной посуды, огнеупорных тиглей. TiO_2 используется для приготовления белой масляной краски (титановые белила). Титановый пигмент применяется также при производстве белых пластмасс и белых резиновых изделий.

Сплавлением TiO_2 *с* $BaCO_3$ *получают титанат бария* $BaTiO_3$. Эта соль имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Кроме того, кристаллы $BaTiO_3$ обладают способностью деформироваться под действием электрического поля. Благодаря этим свойствам титанат бария применяется в электрических конденсаторах высокой емкости и малых размеров, в ультразвуковой аппаратуре, в звукоснимателях, в гидроакустических устройствах.

Нитриды и карбиды титана и его аналогов — соединения переменного состава. Все они — кристаллические вещества, химически инертные, очень твердые, тугоплавкие, хорошо проводят электрический ток. Нитрид циркония — один из самых устойчивых в термодинамическом отношении нитридов. Его состав ZrN_{1-x}, *где* x *изменяется от* 0 до 0,42. Карбиды Ti, Zr и Hf легко образуют сплавы типа твердых растворов с металлами, друг с другом и с карбидами других элементов. Карбиды TiC, ZrC и HfC плавятся при температурах 3140, 3630 и 3890 °C соответственно. Сплавы HfC (20 %) с TiC (80 %) и HfC (20 %) с TaC (80 %) самые тугоплавкие; их температуры плавления 4000 и 4215 °C соответственно. Карбид циркония ввиду его большой твердости применяют в качестве шлифовального материала, а также вместо алмазов при резке стекла.

Способность титана и циркония поглощать водород, а также соединяться при высоких температурах с азотом, серой и кислородом лежит в основе применения этих металлов как присадок при производстве сталей*. Титан и цирконий соединяются с *находящимися в расплавленной стали примесями* (O_2, S, N_2, H_2) и этим предотвращают выделение последних при затвердевании стали — литье получается однородным и не содержит пустот. Кроме того, цирконий используется в качестве легирующего компонента некоторых нержавеющих и жаропрочных сталей.

Титан и цирконий имеют большое значение для металлургии. Главные свойства титана и его сплавов, способствующие все более широкому их применению, — высокая жаростойкость и жаропрочность (способность сохранять механические свойства при повышенных температурах). Благодаря этому Ti и его сплавы используются в самолето- и ракетостроении. Титан почти вдвое тяжелее алюминия, но зато в три раза прочнее его. Это позволяет применять титан в машиностроении. Детали из титана и его *сплавов в двигателях внутреннего сгорания снижают* массу этих двигателей примерно на 30 %. Присадка титана придает стали

---

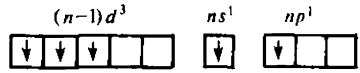
* *Титан применяется в виде сплава с железом — ферротитана.*

твердость и пластичность, а присадка циркония — твердость и вязкость. К важнейшим сплавам циркония относятся циркаллоны — сплавы на основе Zr, содержащие небольшие количества Sn, Fe, Cr и Ni. Цирконий добавляют к меди, что значительно повышает ее прочность, не снижая электрической проводимости. Качество алюминиевых сплавов также значительно повышается при добавлении к ним циркония.

Цирконий в отличие от гафния почти не захватывает медленные (тепловые) нейтроны. Это его свойство в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью при повышенных температурах делает чистый, свободный от гафния цирконий одним из главных конструкционных материалов в ядерной энергетике. При очистке природных соединений циркония от примесей Hf (~2 %) последний накапливается, что заставляет в настоящее время искать возможности его использования в технике. Гафний обладает повышенной способностью поглощать тепловые нейтроны.

Элементы подгруппы ванадия. Ванадий V и его электронные аналоги — ниобий Nb, тантал Ta и недавно синтезированный 105-й элемент нильсборий Ns являются элементами побочной подгруппы пятой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура их атомов выражается формулой $\ldots(n-1)d^3ns^2$, где n — номер внешнего слоя, совпадающий с номером периода.

При возбуждении атома внешние электроны распариваются, поэтому ванадий и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Для этих элементов возможны также трех- и четырехвалентные состояния, но более характерным является пятивалентное состояние, отвечающее максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях:



В ряду V—Nb—Ta устойчивость соединений с низшей валентностью элемента падает, а с высшей возрастает.

Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень рассеяны и не образуют каких-либо значительных скоплений; массовое содержание ванадия в земной коре составляет примерно $1{,}5\cdot10^{-3}$ %. Ниобий и тантал почти всегда встречаются совместно; атомное содержание их в природе невелико (соответственно $2\cdot10^{-4}$ и $2\cdot10^{-5}$%).

Ванадий, ниобий и тантал — металлы серого цвета. Чистые металлы ковки; примеси кислорода, водорода, азота и т. п. сильно ухудшают их пластичность и увеличивают хрупкость. Некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства ванадия, ниобия и тантала:

	V	Nb	Ta
Плотность, г/см^3	6,1	8,57	16,6
Температура плавления, °C .	1919	2460	3000
Температура кипения, °C .	3400	5400	5600

Относительная электрическая проводимость (Hg = 1) . . .	4	5	6
Радиус атома, нм .	0,134	0,146	0,146
Радиус иона $Э^{5+}$, нм	0,059	0,066	0,066
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{+}$, эВ .	6,71	6,88	7,88

Радиусы атомов ниобия и тантала, а также радиусы их ионов ($Э^{5+}$) очень близки из-за лантаноидного сжатия. Это объясняет большое сходство их физико-химических свойств. В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал весьма стойки к химическим воздействиям и обладают высокими температурами плавления. Эти металлы вместе с хромом, молибденом, вольфрамом, рением, а также рутением, родием, осмием и иридием (см. ниже) относятся к тугоплавким металлам. Тугоплавкими условно считают те металлы, температура плавления которых выше, чем хрома (1890 °С). Тугоплавкие металлы и их сплавы играют большую роль в современной технике.

Стойкость всех трех металлов подгруппы ванадия к химическим воздействиям проявляется прежде всего в том, что они не изменяются во многих агрессивных средах. Ванадий растворяется в плавиковой кислоте и в кислотах, являющихся сильными окислителями (конц. H_2SO_4, HNO_3, царская водка), например

$$3V + 5HNO_3 = 3HVO_3 + 5NO + H_2O$$

Ниобий и тантал взаимодействуют только с плавиковой кислотой в присутствии окислителей. Растворы щелочей на V, Nb, Ta почти не действуют, но в расплавах NaOH и KOH в присутствии O_2 они растворяются:

$$4V + 5O_2 + 12KOH = 4K_3[VO_4] + 6H_2O$$

Порошкообразные V, Nb и Ta адсорбируют значительные количества водорода, кислорода и азота, образуя твердые растворы внедрения. Неметаллы при этом переходят в атомарное состояние и их электроны участвуют в образовании металлических связей в кристаллической решетке. При нагревании растворимость неметаллов возрастает, а характер связей между атомами металл — неметалл меняется. Изменяются и свойства соединений. Так, постепенное накопление кислорода в ниобии приводит к образованию нижеследующего ряда соединений:

$$Nb + O_2 \rightarrow Nb-O \rightarrow Nb_6O \rightarrow Nb_2O \rightarrow NbO \rightarrow NbO_2 \rightarrow Nb_2O_5$$

среди которых Nb—O — твердый раствор, Nb_6O и Nb_2O — типичные металлические соединения, NbO — оксид ниобия (серого цвета), соединение с металлическим блеском и металлической проводимостью, NbO_2 — диоксид ниобия (черного цвета), полупроводник и Nb_2O_5 — пентаоксид ниобия (оранжевый), электронной проводимостью не обладает.

Для ванадия наиболее характерна степень окисления +4. Соединения, в которых степень окисления ванадия +2 или +3, являются сильными восстановителями, а соединения, в которых

степень окисления +5, — окислителями. Для ниобия и тантала наиболее устойчивы производные $Э^{5+}$. Их высшие оксиды $Э_2O_5$ имеют кислотный характер. Отвечающие им соли — ниобаты и танталаты — могут быть получены сплавлением оксида со щелочью:

$$Э_2O_5 + 2KOH = 2KЭO_3 + H_2O$$

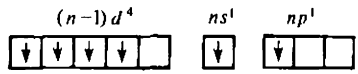
Важнейшей областью применения ванадия является металлургия специальных сталей. Сталь, содержащая всего 0,1 -0,3 % ванадия, отличается большой прочностью, упругостью. Наиболее широко ванадий применяется в производстве инструментальных и конструкционных сталей. Пентаоксид ванадия применяется в химической промышленности в качестве катализатора.

Ниобий — один из основных компонентов многих жаропрочных и коррозионно-стойких сплавов, которые применяются в производстве газовых турбин, реактивных двигателей, ракет. Ниобий вводят также в нержавеющие стали. Стали, содержащие от 1 до 4 % Nb, отличаются высокой жаропрочностью и используются для изготовления котлов высокого давления. Сталь с добавкой ниобия — хороший материал для электросварки стальных конструкций, ее применение обеспечивает отличную прочность сварных швов.

Наиболее важные области применения тантала машиностроение и электронная техника. В танталовых тиглях плавят металлы. Из него делают нагреватели высокотемпературных печей. В электронике он применяется для изготовления анодов мощных ламп, сеток, а в микроэлектронике (Ta и Ta_2O_5) — для изготовления пленочных схем. Карбиды ниобия и тантала отличаются исключительной твердостью и используются для изготовления режущего инструмента в металлообрабатывающей промышленности.

Элементы подгруппы хрома. Хром Cr и его электронные аналоги — молибден Mo и вольфрам W — являются элементами побочной подгруппы шестой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура их атомов выражается формулой $...(n-1)d^4ns^2$ или $...(n-1)d^5ns^1$. У атомов хрома и молибдена происходит провал одного s-электрона с внешнего слоя на предвнешний. Однако соединения, в которых Cr и Mo были бы одновалентны, неизвестны. Минимальная валентность хрома, молибдена и вольфрама отвечает возбуждению внешних s-электронов и равна двум.

Для этих элементов характерны также трех-, четырех-, пяти- и шестивалентные состояния. Последнее отвечает максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях:



Для хрома типичны степени окисления +3 и +6, причем соединения, в которых хром имеет степень окисления +3, более устойчивы. Для молибдена и вольфрама более типична высшая степень окисления ($Э^{6+}$).

Массовое содержание хрома, молибдена и вольфрама в земной коре оценивается в $2 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-3}$% соответственно. Хром встречается в природе главным образом в виде хромистого железняка $FeO \cdot Cr_2O_3$, при восстановлении которого углем получают сплав железа с хромом – феррохром, используемый в металлургии при производстве хромистых сталей. Чистый хром получают методом алюмотермии. Наиболее распространенным соединением молибдена является минерал молибденовый блеск MoS_2, из которого получают металл в виде порошка. Компактный молибден (и компактный вольфрам) получают методом порошковой металлургии: прессование порошка в заготовку и спекание заготовки.

Метод порошковой технологии широко используется для получения большинства компактных тугоплавких металлов и ряда других тугоплавких материалов, к числу которых относятся карбидные твердые сплавы, керметы и пр. Керметы (металлокерамические материалы) получают спеканием смеси порошков металлов (чаще всего используются порошки Cr, Fe и их аналогов) и неметаллических компонентов — тугоплавких боридов, карбидов, оксидов и др. Керметы сочетают в себе тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью и прочими свойствами металлов.

Хром, молибден и вольфрам – голубовато-серебристые и серовато-белые блестящие металлы. Ниже приведены некоторые константы, позволяющие сопоставить их свойства:

	Cr	Mo	W
Плотность, г/см^3	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °C	1890	2620	3380*
Температура кипения, °C	3390	4800	5900
Относительная электрическая проводимость (Hg = 1)	7,1	20,2	19,3
Радиус атома, нм	0,127	0,137	0,140
Радиус иона $Э^{6+}$, нм	0,035	0,065	0,065
Энергия ионизации $Э \to Э^{6+}$, эВ	6,8	7,1	8,0

Молибден и вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеют близкие радиусы атомов и ионов $Э^{6+}$. Это объясняет большее сходство в свойствах Mo и W между собой, чем между каждым из них и хромом. На свойства металлов подгруппы хрома значительно влияют примеси. Так, чистый хром пластичен, а технический хром — один из самых твердых металлов.

Как и в других подгруппах *d*-элементов, с ростом порядкового номера элемента в ряду Cr—Mo—W химическая стойкость металлов заметно повышается. Так, хром растворяется в разбав-

* Вольфрам является самым тугоплавким металлом.

ленных соляной и серной кислотах*, вытесняя из них водород, а вольфрам можно растворить только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот:

$$W + 2HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

В присутствии окислителей молибден и вольфрам взаимодействуют со щелочами (сплавление). Продуктом взаимодействия является соль молибденовой или вольфрамовой кислоты $Na_2ЭO_4$. В мелкораздробленном состоянии при нагревании хром, молибден и вольфрам могут окисляться неметаллами. В кислороде они сгорают, образуя оксиды Cr_2O_3**, MoO_3, WO_3.

Оксид Cr_2O_3 — темно-зеленый порошок, он тугоплавок и химически инертен. В воде, кислотах и щелочах Cr_2O_3 не растворяется. Соответствующий ему гидроксид $Cr(OH)_3$ получают косвенным путем (действием щелочей на соли Cr^{3+}):

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

$Cr(OH)_3$ — сине-серый осадок, растворимый в кислотах и щелочах:

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$
$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Катион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета, а анион $[Cr(OH)_6]^{3-}$ изумрудно-зеленого. Соли типа $Me_3[Cr(OH)_6]$ называют хромитами.

Высший оксид хрома CrO_3 (триоксид хрома) проявляет только кислотные свойства. Ему соответствуют две кислоты — хромовая H_2CrO_4 и двухромовая $H_2Cr_2O_7$. Триоксид хрома — энергичный окислитель; со многими восстановителями реагирует со взрывом; ядовит.

Малоустойчивые кислоты H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$ образуют вполне устойчивые соли — хроматы (K_2CrO_4) и дихроматы ($K_2Cr_2O_7$). Склонность к переходу $Cr^{6+} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+}$ обусловливает применение хроматов и дихроматов в качестве окислителей***. Легко осуществим взаимный переход хроматов в дихроматы (и обратно), который можно выразить следующим уравнением реакции:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Это равновесие очень подвижно; его можно смещать, подкисляя или подщелачивая раствор:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2CrO_4^{2-} \quad (\text{желтая окраска})$$
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-} \quad (\text{оранжевая окраска})$$

Триоксиды молибдена MoO_3 и вольфрама WO_3 в отличие от триоксида хрома в воде не растворяются, но легко взаимодейст-

---

* Концентрированная H_2SO_4 пассивирует хром.

** Образование высшего оксида CrO_3 термодинамически менее выгодно: для Cr_2O_3 $\Delta G^0_{298} = -1058$ кДж/моль, а для CrO_3 $\Delta G^0_{298} = -506$ кДж/моль.

*** Окислительная активность соединений хрома (VI) максимальна в кислых средах (pH<7).

вуют со щелочами, образуя соли $Me_2ЭO_4$. Склонность к восстановлению у них выражена очень слабо.

Основным потребителем хрома, молибдена и вольфрама является металлургия, где эти металлы используются при выработке специальных сталей. Как легирующий металл хром применяют для создания аустенитных нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов на основе меди, никеля и кобальта. Хромистые низколегированные стали (до 1,5 % Cr) представляют собой материалы повышенной прочности. Инструментальные стали содержат больше хрома (до 12 %), что придает им твердость и износостойкость. Содержание хрома свыше 12 % обеспечивает высокую коррозионную стойкость сталей. Нержавеющие стали содержат часто кроме хрома и молибден, который увеличивает жаропрочность сталей и улучшает свариваемость. Большие количества хрома расходуются в процессах хромирования главным образом стальных изделий. Антикоррозионные и декоративные покрытия получают при нанесении хрома на подслой из никеля и меди.

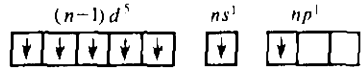
Молибден благодаря своей исключительной химической стойкости и очень высокой температуре плавления применяется для изготовления химической аппаратуры.

Вольфрам широко применяется как электротехнический материал для производства ламп накаливания. Вольфрам — прекрасный материал для изготовления нитей ламп накаливания: высокая рабочая температура (~2500 °C) гарантирует большую светоотдачу, а очень малое испарение — длительный срок службы нитей. Вольфрамовую проволоку применяют так же как нагревательный элемент высокотемпературных печей, где развивается нагрев до 3000 °C. Молибден и вольфрам используют в качестве катализаторов.

Важным материалом в технике является карбид вольфрама WC. Он обладает очень высокой твердостью, износоустойчивостью и тугоплавкостью. На основе WC созданы лучшие инструментальные твердые сплавы. В их состав входит 85—95 % карбида вольфрама и соответственно 5—15 % кобальта. Последний придает сплавам необходимую прочность. Данные сплавы применяют для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов.

Элементы подгруппы марганца. Марганец Mn и его электронные аналоги — технеций Tc и рений Re являются элементами побочной подгруппы седьмой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура их атомов может быть выражена формулой $...(n-1)d^5ns^2$.

Низшая валентность марганца и его аналогов равна двум, что отвечает возбуждению внешних s-электронов. Характерными для этих элементов являются также трех-, четырех-, пяти-, шести- и семивалентные состояния. Последнее валентное состояние соответствует максимальному числу неспаренных электронов на валентных энергетических подуровнях:



Для марганца типичны степени окисления +2, +4 и +7, а для технеция и рения — только высшая степень окисления ($Э^{7+}$). Марганец относится к числу распространенных элементов. Его массовое содержание в земной коре 0,1 %.

Технеций Tc в земной коре практически не содержится, незначительные количества этого элемента получены искусственно, причем установлено, что Tc по свойствам близок рению, а не марганцу.

Рений — редкий элемент; его массовое содержание в земной коре всего 10^{-7} %.

В компактном состоянии Mn, Tc и Re — белые металлы, похожие по внешнему виду на железо (Mn) или на платину (Tc и Re). Важнейшие их константы:

	Mn	Tc	Re
Плотность, г/см^3	7,4	11,5	21,0
Температура плавления, °C	1244	2200	3180*
Температура кипения, °C	2120	4600	5640
Радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,052		0,072
Радиус иона $Э^{7+}$, нм	0,046	0,056	0,056
Энергия ионизации $Э \to Э^+$, эВ	7,43	7,28	7,87

Близостью размеров атомных и ионных радиусов Tc и Re объясняется сходство их химических свойств. Химическая активность металлов в ряду Mn—Tc—Re понижается. Так, в ряду напряжений марганец располагается до водорода ($E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1{,}18$ В), а Tc и Re — после него.

Из элементов подгруппы марганца наибольшее практическое значение имеет сам марганец. Его отношение к кислороду, другим неметаллам, кислотам и воде зависит от физического состояния металла. Компактный Mn покрывается на воздухе тончайшей пленкой оксида, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления даже при нагревании. Мелкораздробленный марганец легко окисляется, при нагревании разлагает воду (медленно), растворяется в разбавленных HCl и HNO_3, а также в горячей концентрированной серной кислоте; вода и кислоты окисляют марганец до Mn^{2+}.

В соответствии с возможными степенями окисления марганец образует несколько оксидов: MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7. Наиболее устойчив к воздействию атмосферы диоксид марганца MnO_2, так как на воздухе оксид MnO окисляется кислородом до MnO_2, а MnO_2 устойчив к действию O_2 и не превращается в Mn_2O_7. Характер изменения кислотно-основных свойств оксидов марганца и соответствующих им гидроксидов связан со степенью окисления элемента:

---

* По тугоплавкости рений уступает лишь вольфраму.

усиление основных свойств

+2	+3	+4	+7
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$

усиление кислотных свойств

В практическом отношении наиболее важны соли марганца (II) ($MnCl_2$, $MnSO_4$), диоксид MnO_2 и перманганаты — соли марганцевой кислоты $HMnO_4$. Перманганаты (например, $KMnO_4$) — сильные окислители. На этом основано их широкое применение. Направление реакции восстановления перманганатов (иона MnO_4^-) зависит от среды, в которой протекает процесс (окислительная активность перманганатов также зависит от среды):

кислая среда $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$, $E^0 = 1{,}51$В,

нейтральная или слабощелочная среда $MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$, $E^0 = 1{,}23$В.

сильнощелочная среда $MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$, $E^0 = 0{,}56$В.

Основную массу марганца выплавляют в виде ферромарганца (сплав 60—90 % Mn и 40—10 % Fe). Марганец (в виде ферромарганца), обладая большим сродством к кислороду, используется как раскислитель при плавке стали. Одновременно марганец образует тугоплавкие соединения с серой, обезвреживая ее влияние на сталь в процессе кристаллизации. Марганец как легирующая добавка к стали придает последней коррозионную стойкость, вязкость, твердость, но снижает пластичность. В цветной металлургии марганец используют для получения бронз и специальных латуней. Из производных марганца широко применяется диоксид MnO_2. Из него получают все остальные соединения марганца. MnO_2 применяют также в качестве дешевого окислителя в гальванических элементах.

Применение рения (и тем более технеция) ограничено малой доступностью металла. И все же в настоящее время рений используют в сплавах с платиной для термопар. Рений применяют для изготовления нитей накаливания электрических ламп; он входит в состав сплавов, из которых делают перья для автоматических ручек.

§ XII.2. СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ

Металлы VIII группы образуют три побочные подгруппы — железа, кобальта и никеля. Но по исторически сложившейся систематике и по сходству свойств принято объединять Fe, Co и Ni в семейство железа, а остальные шесть элементов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt) называть платиновыми металлами.

Семейство железа. Атомы элементов Fe, Co и Ni имеют соответственно следующую электронную конфигурацию: $\ldots 3d^6 4s^2$, $\ldots 3d^7 4s^2$ и $\ldots 3d^8 4s^2$. Отвечающие максимальному числу неспаренных электронов валентные состояния для данных элементов

нетипичны. Наиболее характерными для них являются степени окисления +2 и +3. Причем в ряду Fe—Co—Ni устойчивость соединений с низшей степенью окисления элемента возрастает, а с высшей — падает.

Железо — самый распространенный после алюминия металл на земном шаре. Его масса составляет 4 % всей массы земной коры. Наиболее распространены в природе алюмосиликаты железа. Массовые содержания кобальта и никеля в земной коре равны примерно $4 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ % соответственно.

Из всех металлов, используемых человечеством, железо имеет наибольшее значение. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов*. Ежегодное мировое потребление железа превышает 500 млн. т. Потребление никеля меньше (около 300 000 т); еще меньше потребление кобальта (около 20 000 т).

Железо, кобальт и никель представляют собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) или серебристым (Ni) оттенком. Железо и никель легко куются и прокатываются. Кобальт более тверд и хрупок. В отличие от других металлов Fe, Co и Ni притягиваются магнитом. Ниже приведены некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства элементов семейства железа:

	Fe	Co	Ni
Плотность, г/см³	7,9	8,9	8,9
Температура плавления, °С	1536	1495	1455
Температура кипения, °С	2770	2255	2140
Относительная электрическая проводимость (Hg = 1)	10	10,8	14
Относительная теплопроводимость (Hg = 1)	10	8	7
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,080	0,080	0,079
Энергия ионизации $Э \to Э^{+}$, эВ	7,87	7,86	7,64
Стандартный электродный потенциал $Э^{2+}/Э$, В	−0,44	−0,27	−0,25

Значения стандартных электродных потенциалов железа, кобальта и никеля позволяют отнести их к числу металлов средней химической активности. При этом железо активнее, чем кобальт и никель.

Железо (компактное) устойчиво по отношению к сухому воздуху, но во влажном быстро корродирует и покрывается бурым гидроксидом $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, рыхлым и не предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Реакция образования ржавчины многостадийна; суммарно ее можно выразить уравнением

$$4Fe + 3O_2 + 2nH_2O = 2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$$

При температуре каления железо сгорает, превращаясь в «железную окалину» Fe_3O_4. При нагревании железо взаимодей-

* В технике сплавы железа принято называть черными металлами, а их производство черной металлургией.

ствует со многими неметаллами; реакции протекают особенно энергично, если железо мелко раздроблено. В зависимости от активности неметалла и условий проведения процесса образуются твердые растворы (с C, Si, N, P, H), металлоподобные соединения (Fe_3C, Fe_3Si, Fe_3P, Fe_4N, Fe_2N) или соли ($FeCl_3$, FeS). Железо легко растворяется в кислотах, вытесняя из них водород:

$$Fe^0 + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2^0$$

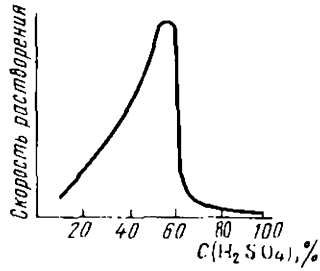


Рис. XII.1. Зависимость скорости растворения железа в H_2SO_4 от концентрации кислоты

Концентрированная азотная кислота пассивирует железо. Отношение Fe к серной кислоте зависит от концентрации H_2SO_4 (рис. XII.1). Железу соответствуют три устойчивых оксида: FeO, Fe_3O_4* и Fe_2O_3. Все они имеют преимущественно основный характер. Гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ — труднорастворимые соединения; $Fe(OH)_2$ — основание, $Fe(OH)_3$ проявляет слабо выраженные амфотерные свойства, что позволяет получить соль $NaFeO_2$. Известны также соли железной кислоты H_2FeO_4, в которых железо имеет степень окисления +6. Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, а безводные соли (например, $FeCl_2$) бесцветны. Это объясняется образованием при растворении солей железа аквакомплексов состава $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

При действии цианида калия на растворы солей железа (II) получается белый осадок цианида железа:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2\downarrow$$

В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$, называемой гексацианоферратом(II) калия:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Гексацианоферрат(II) калия, кристаллизующийся с тремя молекулами воды $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$, называется также желтой кровяной солью. При растворении в воде желтая кровяная соль диссоциирует на ионы:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является чувствительным реактивом на ионы Fe^{3+}:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

Образующийся осадок имеет характерную синюю окраску (берлинская лазурь). Под действием окислителей гексацианоферраты(II) переходят в гексацианоферраты(III):

$$\overset{2+}{[Fe(CN)_6]^{4-}} - e = \overset{3+}{[Fe(CN)_6]^{3-}}$$

* Fe_3O_4 часто рассматривается как соль железистой кислоты $Fe(FeO_2)_2$.

Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ называется также красной кровяной солью. Ее анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ служит чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+}:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Образующийся осадок имеет характерный интенсивный синий цвет (турнбулева синь)*.

Способ получения железа из руд основан на восстановлении оксидов железа углем. Поскольку расплавленное железо обладает способностью растворять углерод, то при выплавке получается не чистое железо, а сплав его с углеродом (до 4 %), называемый чугуном. Чугун перерабатывается в сталь (до 2 % углерода) и в мягкое (ковкое) железо (менее 0,3 % углерода). Последнее идет на изготовление кровельного железа, гвоздей, проволоки и т. п.

В настоящее время нельзя назвать ни одной отрасли народного хозяйства, где бы ни применялось железо и его сплавы. Все сплавы железа делятся на чугуны и стали. Углерод в чугунах может находиться в различных формах: или в виде соединения Fe_3C (цементит), или в виде графита (пластинчатого, хлопьевидного или сферического). От формы графита в значительной мере зависят свойства чугуна. Среди чугунов различают белый, серый, высокопрочный и ковкий.

Белый чугун содержит весь углерод в виде цементита. Он хрупок и поэтому имеет ограниченное применение. В основном он идет на переработку в сталь. Серый чугун (содержит только пластинчатый графит) характеризуется высокими литейными свойствами и широко применяется в машиностроении для отливки станков и механизмов. Многие марки серого чугуна содержат 2,4—3,8 % углерода, 1—4 % кремния и до 1,4 % марганца. Высокопрочный чугун получают введением специальных добавок (например, Mg) в жидкий чугун. Под влиянием добавок графит кристаллизуется в сферической форме. Сферический графит улучшает механические свойства чугуна. Из высокопрочного чугуна изготовляют коленчатые валы, насосы, вентили и т. п. При длительном нагревании отливок из белого чугуна графит принимает хлопьевидную форму; чугун становится ковким. Ковкий чугун характеризуется высокими механическими свойствами. Из него делают детали, материал которых должен быть пластичным и прочным (например, задние мосты автомобилей).

Стали подразделяются на различные группы, во-первых, по химическому составу и, во-вторых, по назначению. По химическому составу они делятся на углеродистые и легированные.

---

* Качественные реакции на ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} могут быть представлены уравнениями:

$$K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]$$
$$K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]$$

что говорит об идентичности состава берлинской лазури и турнбулевой сини.

В углеродистых кроме углерода (до 2%) имеются небольшие количества марганца и кремния (вводятся при раскислении стали), а также фосфор и сера. Производство легированных сталей предусматривает введение легирующих элементов (Cr, Ni, Mo и др.) для придания сплаву определенных свойств: высокой прочности, пластичности и т. п. По своему назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами.

Конструкционные стали могут быть и углеродистыми и легированными. Основные легирующие элементы конструкционных сталей Cr, Ni, Mn. Они хорошо поддаются обработке давлением, резанием; хорошо свариваются. Конструкционные стали применяются для изготовления деталей машин, конструкций и сооружений. Инструментальные стали тоже могут быть и углеродистыми и легированными. Основной легирующий элемент — хром. Эти стали характеризуются высокой твердостью, прочностью, износостойкостью. Их применяют для изготовления режущих и измерительных инструментов, штампов и т. п. К сталям с особыми свойствами относятся нержавеющие, жаростойкие, жаропрочные, магнитные и некоторые другие. Нержавеющие стали устойчивы против коррозии в агрессивных средах, жаростойкие — против коррозии при высоких температурах. В энергетике важны жаропрочные стали, сохраняющие высокие механические свойства при нагревании до значительных температур, что важно при изготовлении лопаток газовых турбин. В электротехнике важны магнитные стали, которые используются для постоянных магнитов и сердечников магнитных устройств, работающих в переменных полях. Постоянные магниты делают из высокоуглеродистых сталей, легированных хромом и вольфрамом. Они хорошо намагничиваются и долго сохраняют остаточную индукцию. Сердечники, наоборот, делают из низкоуглеродистых сталей, легированных кремнием. Они легко перемагничиваются и характеризуются малыми электрическими потерями.

Чугун дешевле стали. Он почти не способен к пластической деформации: однако его хорошие литейные свойства делают его незаменимым материалом в некоторых областях техники.

Кобальт вполне устойчив по отношению к воде и воздуху. В разбавленных кислотах он растворяется труднее, чем железо. Кислород окисляет кобальт лишь при температурах выше 300 °С. При нагревании кобальт (особенно в виде порошка) взаимодействует, как и железо, со многими неметаллами. Соединения его с галогенами ($CoCl_2$ и др.) — соли, с водородом и бором — твердые растворы. Кобальт образует и металлоподобные соединения типа Co_3C, Co_2N и др. Кобальту соответствуют два оксида CoO и Co_2O_3. Оксиды и отвечающие им гидроксиды имеют преимущественно основный характер. Co_2O_3 — сильнейший окислитель: $Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$ ($E^0 = 1{,}84$ В)*. Относительно более устойчив

* Кобальт в степени окисления +3 более сильный окислитель, чем железо ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, $E^0 = 0{,}77$ В).

смешанный оксид $CoO \cdot Co_2O_3$, но и он является энергичным окислителем. У кобальта сильно выражена способность к комплексообразованию. Причем акцепторные свойства более характерны для Co^{3+}, чем для Co^{2+}. Ионы Co^{3+} образуют и катионные, и анионные комплексы (координационное число Co^{3+} равно шести), например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Co(NO_2)_6]$. Применение кобальта связано, главным образом, с производством сплавов. Его вводят в некоторые сплавы, чтобы сообщить им твердость. Среди таких сплавов следует отметить стеллит (сплав кобальта с хромом и вольфрамом), используемый в качестве конструкционного материала в турбинах, и победит (сверхтвердый сплав), содержащий 10 % Co. Изотоп ^{60}Co широко применяется в медицине в борьбе с раком («кобальтовая пушка»).

Никель не окисляется на воздухе и легко растворяется только в разбавленной азотной кислоте. Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивированию, связанному с образованием на поверхности металла защитной оксидной пленки. С кислородом он начинает взаимодействовать только при 500 °С. И лишь в измельченном состоянии при нагревании Ni реагирует с галогенами, серой и другими неметаллами. С большинством из них он, как и многие *d*-элементы, образует соединения переменного состава (в том числе и металлоподобные). Из соединений никеля практическое значение имеют главным образом те, в которых степень окисления никеля +2. Оксид NiO и гидроксид $Ni(OH)_2$ в воде не растворяются, но легко растворяются в кислотах и растворе аммиака. Взаимодействия идут с образованием комплексных ионов:

$$Ni(OH)_2 + 2H^+ + 4H_2O = \underset{\text{аквакомплекс}}{[Ni(H_2O)_6]^{2+}}$$

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = \underset{\text{аммиакат}}{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} + 2OH^-$$

Для ионов Ni^{2+} характерны координационные числа 4 и 6. Из соединений никеля (III) важным для практики является оксид Ni_2O_3, который применяется при изготовлении щелочных аккумуляторов.

Основная масса металлического никеля используется в производстве различных сплавов. Сплавы на основе никеля можно разделить на жаропрочные, магнитные и сплавы с особыми свойствами. К важнейшим жаропрочным сплавам никеля относятся нимоник (59 % Ni, 20 % Cr, 16 % Co, остальное Ti, Al, Fe, Mn, Si)) и инконель (73 % Ni, 15 % Cr, 7 % Fe, остальное Ti, Al, Nb, Mn, Si). Эти сплавы используются в современных турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 800—900 °С. В качестве связующего материала никель используется в металлокерамических жаропрочных сплавах, сохраняющих свои механические характеристики при 1000—1100 °С. К жаропрочным сплавам относится и нихром, который применяется для изготов-

ления элементов электронагревательных приборов. Из магнитных сплавов никеля нужно отметить пермаллой (78,5 % Ni; остальное Fe), способный интенсивно намагничиваться даже в слабых полях вследствие очень высокой начальной магнитной проницаемости. К сплавам никеля с особыми свойствами принадлежат монельметалл (30 % Cu, остальное Ni), инвар (36 % Ni, 0,5 % Mn, 0,5 % C, остальное Fe), платинит (45 % Ni, 0,15 % C, остальное Fe). Все эти сплавы уникальны (каждый в своем роде). Так, например, инвар практически не расширяется при нагревании до 100 °C, а платинит имеет коэффициент термического расширения такой же, как у стекла, и используется для впаивания вводов металлических контактов в стекло. Чистый никель используют для никелирования. Мелко раздробленный никель применяется в качестве катализатора.

Платиновые металлы. Все платиновые металлы относятся к числу малораспространенных элементов. В природе они встречаются только в самородном состоянии и почти всегда сопутствуют друг другу. Они не образуют сколько-нибудь значительных скоплений и обычно являются лишь незначительной примесью к продуктам выветривания горных пород. Разделение платиновых металлов представляет значительные трудности. Будучи сильно рассеяны, платиновые металлы стали известны сравнительно недавно. Первой была открыта платина (1750). И только в 1884 г. русский исследователь К. К. Клаус открыл рутений; Клаус назвал элемент в честь России (Ruthenia).

Элементы платиновой группы в свободном виде представляют собой серебристо-белые достаточно тугоплавкие металлы (Pd имеет сероватый оттенок, Os имеет синеватый оттенок). Палладий, родий и платина хорошо поддаются механической обработке; рутений, иридий и осмий более тверды и хрупки. Ниже приведены некоторые сведения о платиновых металлах:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Электронная конфигурация атома . .	$...4d^7 5s^1$	$...4d^8 5s^1$	$...4d^{10} 5s^0$	$...5d^6 6s^2$	$...5d^7 6s^2$	$...5d^9 6s^1$
Радиус атома, нм .	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	7,36	7,46	8,33	8,7	8,7	9,0
Атомное содержание в земной коре, % . . .	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Плотность, г/см^3 . .	12,4	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Температура плавления, °C	2250	1966	1552	3000	2450	1773
Относительная						

электрическая проводимость (Hg = 1)	10	19	10	11	16	10
Стандартный электродный потенциал $Э^{z+}/Э$, В			+0,99			+1,2

Платиновые металлы чрезвычайно устойчивы по отношению к химическим реагентам. Рутений, родий и иридий (компактные) не растворяются даже в царской водке*. Последняя растворяет платину и осмий, а палладий растворяется также в HNO_3.

Несмотря на близость атомных радиусов и энергий ионизации (см. выше), химические свойства платиновых металлов во многом индивидуальны (даже когда речь идет об электронных аналогах). Рутений и осмий — элементы, способные проявлять степень окисления +8; известны их оксиды RuO_4 и OsO_4. Кроме этих оксидов они образуют диоксиды RuO_2 и PtO_2. Диоксиды образуют также иридий и платина: IrO_2 и PtO_2. Родий имеет только один устойчивый оксид Rh_2O_3. Монооксиды дают платина и палладий: PtO и PdO. Также разнообразно отношение платиновых металлов (мелко раздробленных) к ряду неметаллов, проявляемое в реакциях, протекающих при нагревании: по отношению к кислороду устойчивее других Rh и Pt, по отношению к сере Ru, по отношению к хлору — Ir. Наименее устойчивы по отношению к кислороду Os (тонкий порошок металла медленно переходит в OsO_4 на воздухе уже на холоду) и Pd. В настоящее время более других платиновых металлов используются платина и палладий.

Платина устойчива на воздухе. Она растворяется только в царской водке, образуя гексахлороплатиновую кислоту $H_2[PtCl_6]$. Из-за своей жаростойкости и химической инертности платина применяется в химической промышленности для изготовления коррозионно-стойких деталей аппаратуры, в электрохимических процессах для изготовления платиновых электродов, а также для изготовления специальной лабораторной посуды — тиглей, чашек и т. п. В мелкораздробленном состоянии платина широко используется как катализатор. Благодаря стабильности электрических, механических и химических свойств платина применяется в электротехнике, автоматике и радиотехнике.

Палладий — самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. В химическом отношении он менее инертен, чем платина и другие платиновые металлы. При нагревании палладий окисляется кислородом: $Pd + {}^1/_2O_2 = PdO$. Он растворяется в азотной и горячей концентрированной серной кислотах. С царской водкой палладий реагирует более энергично, чем пла-

* Ru, Rh и Ir переводятся в растворимое состояние сплавлением со щелочами в присутствии окислителей.

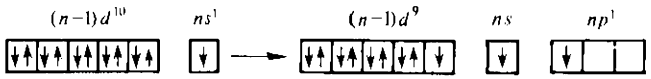
тина. Характерные особенности палладия — устойчивость в степени окисления +2, способность поглощать водород (до 800 объемов на 1 объем Pd). При поглощении водорода объем металла заметно увеличивается, он становится более хрупким и ломким. Палладий широко используется как катализатор многих химических реакций (его наносят на фарфор, асбест или другие носители). Сплавы палладия применяются в электротехнике, радиотехнике и автоматике как электроэмиссионные и другие материалы. Так, сплавы палладия с серебром идут для изготовления электрических контактов; сплавы палладия с золотом, платиной и родием используются в термопарах и терморегуляторах.

§ XII.3. СВОЙСТВА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ I И II ГРУПП

Элементы подгруппы меди. Медь Cu и ее электронные аналоги — серебро Ag и золото Au — являются элементами побочной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура атомов элементов подгруппы меди может быть выражена формулой... $(n-1)d^{10}s^1$, где n — номер внешнего электронного слоя, совпадающий с номером периода в периодической системе.

Наличие одного неспаренного электрона во внешнем электронном слое атома $\left(ns^1\boxed{\downarrow}\right)$ объясняет одновалентное состояние рассматриваемых металлов. Причем соединения серебра (I) являются единственно устойчивыми для этого элемента.

Энергетический подуровень $(n-1)\,d$ предвнешнего электронного слоя в атомах Cu, Ag и Au должен быть заполнен девятью электронами: ... $(n-1)\,d^9ns^2$. «Провал» электрона из внешнего слоя в предвнешний ... $(n-1)\,d^{10}ns^1$ способствует завершению построения подуровня $(n-1)\,d$, но еще не обеспечивает его стабильности. «Провалившийся» электрон в отличие от остальных спаренных электронов подвижен и может при возбуждении атома переходить на внешний электронный слой:



Поэтому для меди, серебра и золота типичны также степени окисления +2 и +3. Наиболее устойчивы соединения меди, в которых она имеет степень окисления +2 (CuO, $CuSO_4$ и др.), и соединения золота, в которых степень окисления его +3 ($AuCl_3$ и др.).

Медь, серебро и золото представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Все они (особенно Au) характеризуются исключительной пластичностью. Ниже приведены некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства элементов подгруппы меди:

	Cu	Ag	Au
Плотность, г/см^3	8,96	10,5	19,32
Температура плавления, °С	1083	960,8	1063
Температура кипения, °С	2540	2170	2880
Твердость (алмаз = 10)	3,0	2,7	2,5
Относительная электрическая проводимость (Hg = 1)	57	59	40
Относительная теплопроводность (Hg = 1)	46	49	35
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радиус иона $Э^+$, нм	0,098	0,113	0,137
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	7,72	7,57	9,22
Стандартный электродный потенциал, В:			
$Э^+/Э$	+0,52	+0,80	+1,68
$Э^{2+}/Э$	+0,34		
$Э^{3+}/Э$			+1,42

Обращают на себя внимание высокие значения электрической проводимости и теплопроводности меди и ее аналогов. Серебро характеризуется максимальной для металлов электрической проводимостью. Медь по электрической проводимости уступает только серебру. В связи с этим около 40 % всей добываемой меди идет на изготовление электрических проводов и кабелей. Этой области применения металла способствуют исключительная пластичность и тягучесть меди. Из нее можно вытянуть проволоку диаметром 0,001 мм. У всех металлов подгруппы меди положительные стандартные электродные потенциалы, что свидетельствует об их низкой химической активности. В ряду стандартных электродных потенциалов все три металла располагаются правее водорода.

С разбавленными соляной и серной кислотами медь, серебро и золото не взаимодействуют*. Азотная кислота растворяет медь и серебро:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Золото растворяется в царской водке:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

образуя золотохлористоводородную кислоту. Лучшим растворителем для золота является насыщенная хлором соляная кислота:

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$$

Все растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты.

Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь покрывается зеленовато-серой пленкой основных карбонатов $(CuOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$. С кислородом непосредственно взаимодействует только медь: $Cu + {}^1/_2O_2 = CuO$.

---

* Медь реагирует с HCl в присутствии O_2:

$$2Cu + O_2 + 4HCl = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Легче всего медь и ее аналоги реагируют с галогенами (медь реагирует уже при комнатной температуре), образуя соединения, в которых проявляют наиболее типичные для них степени окисления:

$$Cu + Cl_2 = \overset{2+}{Cu}Cl_2;\ 2Ag + Cl_2 = \overset{1+}{2Ag}Cl;\ 2Au + 3Cl_2 = \overset{3+}{2Au}Cl_3$$

Наиболее характерной особенностью большинства соединений Cu, Ag и Au является легкость восстановления их до металлов. При этом в соответствии с положением в ряду стандартных электродных потенциалов легче всего восстанавливается золото. Другая заметно выраженная особенность — склонность соединений Cu, Ag и Au к комплексообразованию. Так, например, труднорастворимый гидроксид $Cu(OH)_2$ легко растворяется в аммиаке:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

а иодид серебра AgI — в избытке иодида калия:

$$AgI + I^- = [AgI_2]^-$$

В комплексных катионах и анионах Cu^+ и Ag^+ имеют координационное число, равное двум, а Cu^{2+} и Au^{3+} — равное четырем. Катионы Cu^{2+} в аквакомплексах и некоторых других могут иметь координационное число, равное шести. При растворении в воде безводного сульфата меди (II) образуются катионы $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ При сильном разбавлении раствора тетрааквакомплексы переходят в гексааквакомплексы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Сульфат меди кристаллизуется из водных растворов с пятью молекулами воды: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При нагревании легко удаляется только одна молекула воды, так как четыре молекулы H_2O связаны с Cu^{2+} донорно-акцепторными связями.

Медь, серебро и золото очень широко применяются в технике. Во многих областях используются и их соединения. Медь 99,9 %-ной чистоты используют в электротехнике для изготовления электрических проводов, контактов и пр. Большое промышленное значение имеют сплавы меди с другими металлами. Важнейшими из них являются латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы. Латунь содержит до 45 % цинка (остальное Cu)*. Из нее изготовляют трубы для конденсаторов и радиаторов, детали механизмов, в частности часовых. Латунь с высоким содержанием меди — томпак — благодаря своему красивому внешнему виду используется для изготовления украшений. Бронзы подразделяются на оловянные, алюминиевые, кремниевые, свинцовые и др. Очень прочными являются бериллиевые бронзы; они применяются для изготовления пружин и других ответственных деталей.

Сплавы меди с никелем подразделяют на конструкционные и электротехнические. К конструкционным относятся мельхиоры

* Специальные латуни кроме меди и цинка содержат еще другие элементы (Fe, Al, Sn, Si).

и нейзильберы. Мельхиоры содержат 20--30% никеля и небольшие количества железа и марганца (остальное медь), а нейзильберы содержат 5--35% никеля и 13--45% цинка (остальное — медь). Вследствие высокой коррозионной стойкости конструкционные медно-никелевые сплавы применяются в энергетике. Из них изготовляют радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской. К электротехническим медно-никелевым сплавам относятся константан (40 % Ni, 1,5 % Mn, остальное Cu) и манганин (3 % Ni, 12 % Mn, остальное Cu), которые отличаются высоким электрическим сопротивлением, не изменяющимся с температурой. Они идут на изготовление магазинов сопротивления. К электротехническим относится и сплав копель (43 %Ni, 0,5 % Mn, остальное Cu), применяемый для изготовления термопар.

Серебро используют для изготовления некоторых аккумуляторов; оно входит в состав припоев. Из золота изготовляют специальные электрические контакты. Поскольку золото очень мягкий металл, его применяют главным образом в сплавах с серебром или медью.

Элементы подгруппы цинка. Цинк Zn и его электронные аналоги — кадмий Cd и ртуть Hg — являются элементами побочной подгруппы второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура атомов этих элементов может быть выражена формулой ... $(n-1)d^{10}ns^2$, где n — номер внешнего электронного слоя, совпадающий с номером периода, в котором находится элемент.

Валентность цинка и его аналогов постоянна и равна двум, что отвечает возбужденному состоянию атомов: $ns^2 \cdot ns^1np^1$

Электроны стабилизированного (достроенного до 10 электронов при двух электронах на подуровне ns) $(n-1)d$ энергетического подуровня при возбуждении атомов не распариваются и не влияют на валентные свойства рассматриваемых элементов.

Массовые содержания Zn, Cd и Hg в земной коре составляют 10^{-2}, 10^{-5} и 10^{-6}% соответственно.

Цинк, кадмий и ртуть — белые металлы с синеватым (Zn) или серебристым (Cd, Hg) оттенком. Во влажном воздухе они покрываются оксидными пленками и теряют свой блеск*. Кадмий — ковкий и тягучий металл; цинк при обычных условиях довольно хрупок. Все три металла легко образуют сплавы друг с другом и другими металлами.

Сплавы ртути с другими металлами (амальгамы) могут быть «твердыми растворами» (например, амальгама кадмия) и интерметаллическими соединениями.Так, при растирании натрия со ртутью происходит экзотермический процесс образования амальгамы, в которой обнаруживается целый ряд интерметаллидов Na_xHg_a.

Ниже приведены некоторые константы, характеризующие физико-химические свойства Zn, Cd, Hg:

* Ртуть не теряет блеска и не окисляется на воздухе при комнатной температуре.

	Zn	Cd	Hg
Плотность, г/см³	7,1	8,7	13,55
Температура плавления, °С	419	321	39
Температура кипения, °С	907	767	357
Относительная электрическая проводимость (Hg = 1)	16	13	1
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,083	0,099	0,112
Энергия ионизации $Э \to Э^{2+}$, эВ	9,39	8,99	10,43
Стандартный электродный потенциал $Э^{2+}/Э$, В	−0,763	−0,402	0,854

Свойства ртути резко отличаются от свойств Zn и Cd и вообще исключительны для металлических веществ. Ртуть имеет очень низкие температуру плавления и электрическую проводимость. Наблюдается также очень резкое падение химической активности металлов при движении по подгруппе сверху вниз: цинк и кадмий в ряду стандартных электродных потенциалов стоят до водорода, а ртуть — после.

Цинк — химически активный металл (степень окисления Zn во всех соединениях +2) легко растворяется в кислотах и щелочах:

$$Zn + 2H^+ + 4H_2O \rightarrow H_2 + [Zn(H_2O)_4]^{2+}$$

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O = H_2 + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

вытесняя из них водород и образуя соответственно положительно заряженные аквакомплексы или отрицательно заряженные гидроксокомплексы. Координационное число комплексообразователя Zn^{2+} равно четырем. Скорость взаимодействия цинка с растворами кислот и щелочей зависит от относительной кислотности (щелочности) раствора. *Зависимость скорости выделения* водорода от pH среды представлена на рис. XII.2.

Кадмий в щелочах практически не растворяется, а в кислотах — менее энергично, чем цинк. Ртуть же растворяется только в кислотах — окислителях:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При действии на избыток ртути разбавленной HNO_3 образуется соль $Hg_2(NO_3)_2$, в которой ртуть формально одновалентна:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

Однако и в этом нитрате, как и в $Hg(NO_3)_2$, ртуть находится в степени окисления +2, образуя радикал Hg_2^{2+} с ковалентной неполярной связью между двумя атомами ртути: —Hg—Hg—. Аналогично существуют два хлорида

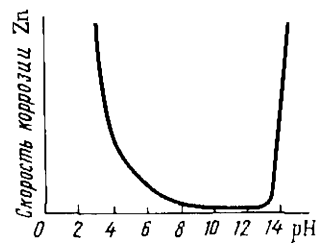


Рис. XII.2. Зависимость скорости коррозии цинка от pH раствора

ртути: $HgCl_2$, известный под названием «сулема», и Hg_2Cl_2 — «каломель». Соединения Hg_2^{2+} в зависимости от условий могут быть восстановителями и окислителями. Например:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2 \quad (Hg_2^{2+} - 2e = 2Hg^{2+})$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4 \quad (Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg^0)$$

При нагревании соединения Hg_2^{2+} легко разлагаются по уравнению реакции $Hg_2^{2+} = Hg^0 + Hg^{2+}$ (Hg^0 — жидкость).

Цинк и кадмий по отношению к HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 ведут себя очень активно. Так, Zn восстанавливает N^{5+} (разбавленная HNO_3) и S^{6+} (концентрированная H_2SO_4) соотсоответственно до N^{3-} и S^{2-}:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

При нагревании цинк, кадмий и ртуть энергично взаимодействуют со многими неметаллами*. Так, при взаимодействии цинка и его аналогов с O_2 образуются оксиды ZnO, CdO и HgO, окрашенные в белый, коричневый и красный цвета соответственно. Известен также черный оксид Hg_2O. В воде оксиды цинка, кадмия и ртути нерастворимы. В ряду ZnO — CdO — HgO наблюдается заметное уменьшение устойчивости соединений:

Оксид	ZnO	CdO	HgO
ΔG^0_{298}, кДж/моль .	−318	−226	−58,5

Еще более заметно падает термодинамическая устойчивость гидроксидов $Э(OH)_2$. Так, гидроксид $Hg(OH)_2$ получить не удается. При действии щелочей на соли ртути (II) реакция протекает по уравнению

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO + H_2O + 2NaNO_3$$

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O$$

Оксид и гидроксид цинка имеют амфотерный характер и могут растворяться как в кислотах, так и в щелочах. Аналогичные соединения кадмия и ртути амфотерных свойств не проявляют и растворяются только в кислотах.

Соединения Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} склонны к комплексообразованию. Так, например, образованием комплексных аммиакатов можно объяснить способность гидроксидов цинка и кадмия растворяться в аммиаке:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

---

* Hg взаимодействует с галогенами и серой уже на холоду. Это объясняется жидким агрегатным состоянием ртути, сильно облегчающим протекание взаимодействий.

Весьма устойчивы галогенные комплексы ртути:

$$[HgCl_4]^{2-}\ (K_{нест} = 8{,}5\cdot10^{-16});\ [HgBr_4]^{2-}\ (K_{нест} = 2\cdot10^{-22});$$
$$[HgI_4]^{2-}\ (K_{нест} = 1{,}8\cdot10^{-30})$$

Применение цинка и его аналогов разнообразно. Большая часть цинка используется для оцинкования железа в целях предохранения последнего от коррозии (анодное покрытие), а также для получения различных сплавов (например, латуней, нейзильберов и др.). Цинк применяют в некоторых гальванических элементах.

Кадмий применяют в процессах кадмирования аналогично тому, как цинк — в процессах цинкования. Поскольку электродный потенциал кадмия положительнее электродного потенциала цинка, кадмированные поверхности железных (стальных) деталей более стойки по отношению к агрессивным средам. Такие детали используются в автомобилях, самолетах и др. В металлургических процессах кадмий идет для получения легкоплавких сплавов. Важной в технике является кадмиевая бронза ($\sim$1 % Cd), из которой делают телеграфные, телефонные, троллейбусные провода, поскольку кадмиевая бронза характеризуется бóльшей прочностью и износостойкостью, чем медь. Кадмий используется в щелочных аккумуляторах. Чрезвычайно интересна способность Cd поглощать медленные нейтроны, вследствие чего он применяется в ядерных реакторах для регулирования скорости распада ядерного топлива.

Соединения кадмия очень ядовиты!

Металлическая ртуть используется для изготовления измерительных приборов (манометров, термометров и пр.) и других аппаратов (ртутных кварцевых ламп и пр.). С железом ртуть не образует амальгам, поэтому ртуть можно хранить в стальных емкостях.

Пары ртути очень ядовиты!

Соединения цинка и металлов его подгруппы широко применяются в различных областях промышленности. Сульфид и оксид цинка, легированные некоторыми примесями, входят в группу веществ, обладающих способностью люминесцировать — испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов. Люминесценция имеет большое значение для науки и техники: она лежит в основе люминесцентного анализа, работы телевизионных экранов, действия ламп дневного света. Люминесцирующие вещества называют люминофорами.

Раствор $ZnCl_2$ в HCl применяют для травления металлов, при пайке для удаления с поверхности металлов оксидов и гидроксидов. Hg_2Cl_2 — каломель используется для изготовления электродов.

§ XII.4. ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

К полупроводниковым материалам относят большую группу веществ, удельное сопротивление которых составляет от 10^{-3} до 10^{15} Ом · см. Полупроводниковые свойства проявляют вещества с полностью заполненной электронами валентной зоной и шириной запрещенной зоны не более 3 эВ (~290 кДж/моль).

Полупроводники проводят электрический ток тогда, когда часть электронов из валентной зоны приобретает достаточную энергию, чтобы преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости. Электрический ток при этом переносится как электронами в зоне проводимости, так и положительными зарядами — «дырками» в валентной зоне.

У полупроводников при комнатной температуре концентрация носителей тока на несколько порядков ниже, чем у металлов. Полупроводники, в которых электрический ток переносится эквивалентным количеством электронов и дырок, называют «собственными» полупроводниками.

С ростом температуры электрическая проводимость полупроводников в отличие от металлов резко возрастает за счет увеличения концентрации носителей тока. При повышении температуры возрастание числа электронов, перешедших в зону проводимости, подчиняется экспоненциальному закону, аналогичному уравнению Аррениуса для скорости химической реакции:

$$n = Ae^{-(\Delta E/2kT)}, \qquad \text{(XII.1)}$$

где A — предэкспоненциальный множитель; ΔE — ширина запрещенной зоны; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Изменить концентрацию носителей тока в полупроводнике можно и дозированным введением в его структуру примесей. При этом, если число валентных электронов у примесных атомов не совпадает с валентностью атомов в кристаллической решетке основного вещества, то в подобном «примесном» полупроводнике резко возрастает концентрация носителей тока одного вида — электронов или дырок. Например, введение одного атома мышьяка на 100 млн. атомов германия равнозначно появлению в 1 $см^3$ такого вещества дополнительных $4{,}5 \cdot 10^{14}$ подвижных электронов. Это в 15—20 раз больше концентрации собственных носителей тока в германии, поэтому перенос тока в таком примесном полупроводнике будет осуществляться главным образом электронами, причем его электрическая проводимость возрастает в 5—6 раз.

Варьируя химическую природу и концентрацию вводимых примесей, можно изготовить полупроводник с заданной электрической проводимостью и заданным характером носителей тока: электронов (n-полупроводник) или дырок (p-полупроводник). Существует правило, согласно которому для получения примесного полупроводника с заданным характером проводимости необходимо, чтобы концентрация в нем собственных носителей тока

была как минимум на два порядка ниже концентрации примесных носителей. С ростом температуры концентрация собственных носителей возрастает, что приводит к необходимости указывать температурный предел использования примесных полупроводников. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше температура, до которой применение данного примесного полупроводника является целесообразным. Так, для полупроводников на основе германия ($\Delta E = 0{,}72$ эВ), кремния ($\Delta E = 1{,}12$ эВ), и карбида кремния ($\Delta E = 2{,}86$ эВ) практический температурный предел применимости составляет 60, 80 и 500 °С соответственно.

Полупроводниковые материалы условно подразделяются на простые вещества (элементные полупроводники) и химические соединения (сложные полупроводники). В настоящее время известны кристаллические модификации 13 химических элементов, обладающие полупроводниковыми свойствами. Все они находятся в главных подгруппах III — VII групп периодической системы элементов Менделеева:

III группа: бор (A^{III} A^{III});

IV группа: углерод, кремний, германий, олово (A^{IV} A^{IV});

V группа: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут (A^{V} A^{V});

VI группа: сера, селен, теллур (A^{VI} A^{VI});

VII группа: иод (A^{VII} A^{VII}).

Основные характеристики некоторых наиболее употребляемых полупроводниковых материалов приведены в табл. XII.1. Общим свойством всех указанных материалов является ковалентный или близкий к ковалентному характер связей, реализуемых в их кристаллах. Ширина запрещенной зоны зависит от энергии этих связей и структурных особенностей кристаллической решетки полупроводника. У полупроводников с узкой запрещенной зоной таких, например, как серое олово, черный фосфор, теллур, заметный перенос электронов в зону проводимости возникает уже за счет энергии излучения, в то время как для полупроводниковых модификаций бора и кремния требуется довольно мощный тепловой или электрический импульс, а для алмаза — даже облучение потоками микрочастиц большой энергии или γ-облучение. Лишь некоторые из полиморфных форм кристаллов обладают полупроводниковыми свойствами. Так, полупроводниковый эффект наблюдается лишь у одной из трех полиморфных форм кристаллических фосфора и мышьяка и лишь у двух из четырех кристаллических модификаций углерода.

Структура элементных полупроводников подчиняется так называемому «правилу октета», согласно которому каждый атом имеет (8 — №) ближайших соседей, где № — номер группы периодической системы, в которой находится данный химический элемент. Например, координационные числа в полупроводниковых модификациях углерода, кремния, германия, олова равны четырем (8 — IV), в кристаллах фосфора, мышьяка, сурьмы — трем (8 — V), а в полупроводниковых сере, селене, теллуре — двум (8 — VI).

Электрическая проводимость полупроводниковых материалов существенно зависит даже от незначительных количеств примесей, содержащихся в их структуре. Так, многие примеси, содержащиеся в полупроводниковом карбиде кремния SiC в концентрациях не более 10^{-6} %, увеличивают его электрическую проводимость от 10^{-13} до 10^{-1} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Именно поэтому к чистоте материалов, применяемых в полупроводниковой технике, предъявляют самые жесткие требования: содержание лимитированных примесей в них не должно превышать 10^{-8} — 10^{-9} %.

Широкое применение полупроводников привело к созданию новых сложных полупроводниковых систем на основе химических соединений. Поиск таких соединений базировался, в первую очередь, на аналогии их структуры со структурой элементных полупроводников. Так, согласно правилу октета, следует ожидать, что полупроводниковыми свойствами будут обладать не только простые вещества типа $A^{IV}A^{IV}$, но и сложные соединения типа $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{I}B^{VII}$, в кристаллической решетке которых на каждый атом приходится такое же число электронов, как и в кристаллах простых веществ элементов IV группы. Действительно, полупроводниковыми свойствами обладают кристаллы следующих соединений, которые имеют тетраэдрическую структуру:

2Si → AlP; 2Ge → GeAs → ZnSe → CuBr; 2α-Sn → InSb → CdTe → AgI

Полупроводниковые свойства проявляют также изоэлектронные соединения типа AlSb, GaSb, GaP, InP, InAs, ZnTe и т. п. Так как в кристаллах данных соединений связь имеет ионно-ковалентный характер (преимущественно ионный в подрешетке катионов и ковалентный в подрешетке анионов), подвижность электронов проводимости в таких кристаллах обычно выше, чем в соответствующих элементных полупроводниках (см. табл. XII.1).

Химические соединения с полупроводниковыми свойствами могут образовываться и при других сочетаниях элементов, например $A^{II}B^{V}$(ZnSb), $A^{IV}B^{V}$(GeP), $A_2^{III}B_3^{VI}$(Ga_2S_3) и т. п. Общим свойством подобных соединений является наличие ковалентных связей в подрешетке анионообразователя в соответствии с *правилом октета* (*8 — №*).

В последнее время широкое распространение получили полупроводниковые материалы на основе оксидов (Cu_2O, Fe_2O_3, Mn_3O_4, Al_2O_3, ZnO), сульфидов (PbS, CdS, ZnS, Bi_2S_3), селенидов и теллуридов (CdSe, PbSe, HgSe, CdTe, PbTe, Bi_2Te_3), в которых ковалентный характер связи реализуется в подрешетке *анионообразователя*. Большую роль в некоторых областях современной техники играют и более сложные полупроводники, например твердые растворы CdTe — HgTe, PbTe — SnTe. Развитие химии полупроводниковых материалов позволило расширить представления о полупроводниковом состоянии вещества. Многие аморфные материалы и даже некоторые жидкости обладают яр-

Таблица XII.1. **Основные характеристики некоторых полупроводниковых материалов при 25°С**

Химический состав	Тип полупроводника	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны (эВ)	Удельное сопротивление собственного полупроводника, Ом·см	Некоторые области применения
B	$A^{III}A^{III}$	Тетрагональная	1,58	2	Резисторы с очень малым температурным коэффициентом
Si	$A^{IV}A^{IV}$	Тетраэдрическая	1,12	$0,5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$	Диоды, триоды, резисторы, транзисторы и т. п.
Ge	$A^{IV}A^{IV}$	»	0,67 - 0,72	68	Диоды, триоды, фототранзисторы, фоторезисторы, модуляторы света, счетчики частиц и т. д.
P (черный)	$A^{V}A^{V}$	Орторомбическая (слоистая)	0,33	1,5	Приборы с фотопроводимостью; как компонент сложных полупроводников
As (серый)	$A^{V}A^{V}$	»	$1,2-5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^6$	Как компонент сложных полупроводников
Se (гексагональный)	$A^{VI}A^{VI}$	Гексагональная (спиралевидная)	1,7 - 1,9	$\sim 10^{10}$	Селеновые выпрямители, фоторезисторы; как компонент сложных полупроводников
Cu_2O	$A^{I}B^{VI}$	—	1,55	10^6	Примесный полупроводник в меднозакисных (купроксных) выпрямителях
CdO	$A^{II}B^{VI}$	Тетраэдрическая	2,2		Примесный полупроводник
InSb	$A^{III}B^{V}$	»	0,265	—	Как компонент сложных полупроводников, используемых в качестве приемника излучения (фоторезисторы, фотодиоды)
CdS	$A^{II}B^{VI}$	Гексагональная	2,4	—	Фоторезисторы, люминофоры
PbS	$A^{IV}B^{VI}$	Кубическая	0,4	—	Инфракрасные фоторезисторы, термоэлементы, люминофоры
PbTe	$A^{IV}B^{VI}$	»	0,6	—	Инфракрасные фоторезисторы, люминофоры

ко выраженными полупроводниковыми свойствами. К ним можно отнести, например, стеклообразные сплавы As_2S_3, As_2Se, аморфные модификации и расплавы селена и теллура, расплавы соединений германия с мышьяком, селеном, теллуром и др.

§ XII.5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Успешное развитие техники привело к значительному расширению номенклатуры используемых химических веществ. При этом существенно возросли требования к чистоте применяемых материалов. Если раньше приемлемыми считались вещества с содержанием примесей порядка десятых долей процента, то в настоящее время для многих веществ предельно допустимая концентрация примесей не должна превышать 10^{-4}—10^{-8} %, причем с каждым годом эти требования становятся все более жесткими.

Материалы столь высокой чистоты можно получить или с помощью глубокой очистки соответствующих технических продуктов, или синтезом из других особо чистых веществ. Однако ни тот, ни другой методы не позволяют получить абсолютно химически чистое вещество. Скорость любого химического процесса, в том числе и процесса удаления примесей, падает с уменьшением концентрации реагентов. Поэтому удаление из вещества следов примесей потребовало бы бесконечно большого времени. На практике вещество считают чистым, если оно не содержит примесей такого рода и в таких количествах, которые затрудняют использование этого вещества для данной конкретной цели.

Количественным показателем степени чистоты вещества служит концентрация в нем примесей, выраженная в атомных либо молярных долях. В СССР принято несколько способов классификации чистоты химических веществ. Так, вещества подразделяют по допустимой области их применения, например вещества реакторной, полупроводниковой чистоты и т. п. Чистоту вещества можно оценить по так называемому «баллу чистоты», равному десятичному логарифму числа атомов основного вещества, приходящихся на один атом примеси. В производстве химических реактивов вещества по степени их чистоты подразделяют на три класса и десять подклассов: класс А с содержанием примесей от 10^{-1} (I) до 10^{-2} (II) %; класс В с содержанием примесей от 10^{-3} (III) до 10^{-6} (VI) % и класс С с содержанием примесей от 10^{-7} (VII) до 10^{-10} (X) %. Начиная с 10^{-5} %, примесные компоненты называют микропримесями. Те или иные примеси в веществе по-разному влияют на его свойства, поэтому их предельно допустимая концентрация может быть различной. Компоненты, влияние которых на рабочие характеристики материала наиболее значительно, получили название лимитирующих примесей. Примерами подобных примесей в материалах ядерной энергетики служат бор, гафний и кадмий, атомное содержание которых в основном материале не должно превышать 10^{-4}—10^{-6} %, в то

время как допустимое содержание других примесей составляет 0,03—0,04 %.

В основе процессов глубокой очистки веществ лежат методы, использующие какой-либо разделительный эффект, обусловленный различием свойств основного компонента и примеси, например разными энергиями связи, летучестью, растворимостью и т. п. Для получения веществ высокой чистоты применяют химические, физико-химические, электрохимические, хроматографические, дистилляционные, кристаллизационные и другие методы. При этом, за редким исключением, перечисленные методы комбинируют в виде многоступенчатых процессов. Лишь такой подход позволяет получать вещества заданной степени чистоты.

Химические методы очистки материалов являются самыми универсальными. Многообразие химических веществ почти всегда позволяет подобрать реагент, по-разному взаимодействующий с основными и примесными компонентами, например переводящий один из них в осадок или в газообразное состояние. При этом появляется возможность разделить указанные компоненты фильтрацией, перегонкой, газоулавливанием или другими физико-химическими методами. Среди химических реагентов, применяемых в процессах очистки веществ, широко используются минеральные кислоты, щелочи, сильные окислители, а также различные комплексообразователи. Химическая обработка твердых веществ позволяет освободиться лишь от примесных включений, находящихся на их поверхности. Поэтому при очистке твердых веществ проводят их предварительное измельчение.

Не менее ответственной операцией после реагентной обработки является отделение примесей от основного материала. На этой стадии эффективность процесса очистки во многом будет зависеть как от полноты разделения компонентов, так и от степени их вторичного загрязнения материалом аппаратуры. Вторичное загрязнение заметно при больших поверхностях соприкосновения, например в процессах фильтрации или газоулавливания, а также при повышенных температурах процессов. Так, пропускание паров серы через кварцевый реактор, нагретый до 800 °С, приводит к повышению содержания кремния от 0,005 до 0,1 %. Вероятность вторичного загрязнения следует учитывать не только в процессе очистки, но и при выборе условий хранения и использования очищенного вещества. Вторичное загрязнение продукта можно снизить, используя для изготовления аппаратуры химически стойкие материалы, такие, как фторопласты, нитриды бора, кремния и др.

Понижение температуры процессов очистки возможно переводом очищаемого вещества в форму какого-либо летучего или легкоплавкого соединения. Так, т. пл. германия 959 °С, а его гидрида GeH_4 и хлорида $GeCl_4$ соответственно 165 и 49,6 °С. Чаще всего в процессах химической очистки материалов практикуется их перевод в летучие гидриды, галиды, карбонилы или

элементоорганические соединения. После перевода очищаемого тугоплавкого вещества в одну из подобных форм проводится глубокая очистка полученного соединения, а затем его перевод в состояние исходного материала в очищенном виде. Последнюю операцию обычно проводят или термическим разложением летучего соединения, или его восстановлением водородом. Специфика химических методов очистки требует обязательного контакта очищаемого вещества как с вводимым реагентом, так и с материалом аппаратуры. Поэтому химические способы часто не позволяют достичь высоких степеней очистки и их обычно используют на начальных стадиях процесса или для удаления отдельных примесей, или для перевода в форму, легко отделимую последующими операциями.

Одним из способов очистки является метод транспортных реакций. Транспортными называют обратимые гетерогенные реакции, при протекании которых вещество в форме, как правило, газообразного соединения способно переноситься из одной зоны реактора в другую при наличии между этими зонами разности температур или давлений. Примером метода транспортных реакций является иодидный способ очистки циркония. Порошкообразный металл нагревают в вакуумированной ампуле до 200—300 °С вместе с кристаллами иода. При этом протекает обратимая реакция по уравнению

$$Zr\ (т) + 2I_2\ (г) \underset{1100\ \ 1300\ °C}{\overset{200—300\ °C}{\rightleftharpoons}} ZrI_4\ (г)$$

Образовавшийся газообразный ZrI_4 затем разлагается на циркониевой проволоке, нагретой до 1100—1300 °С, причем чистый цирконий оседает на ней в виде кристаллов, а выделившийся иод вновь реагирует с исходным металлом.

Преимущества метода транспортных реакций заключаются в стерильности всех операций, возможности очистки малых количеств материала, а также получении его в удобной для практических целей форме, например в виде пленок, пластинок или монокристаллов.

К недостаткам метода следует отнести малую скорость процесса, низкий выход продукта, а также невозможность глубокого разделения элементов-аналогов.

Широкое применение в производстве особо чистых веществ находят электрохимические методы. Они базируются на хорошо известном в прикладной электрохимии правиле, согласно которому на аноде из нескольких возможных процессов окисления прежде всего протекает тот, потенциал которого в данных условиях наиболее отрицателен. На катоде в первую очередь будут восстанавливаться те частицы, потенциал которых наиболее положителен. Таким образом, в процессе электролиза появляется возможность отделения основного компонента от примеси с более положительными потенциалами за счет анодных процессов, а также от примесей с более отрицательными потен-

циалами за счет протекания катодных реакций. Для глубокой электрохимической очистки материалов обычно используют многоступенчатый электролиз. Наибольшее распространение электрохимические методы получили в процессах очистки (рафинирования) металлов.

Электрохимические методы широко используются и в процессах очистки растворов. Скорость движения ионов в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля, в то время как скорость движения молекул от него не зависит. Эта закономерность позволяет проводить эффективное отделение электролитов от неэлектролитов.

Для разделения смесей электролитов на пути движения ионов в электролизере ставят различные диафрагмы или камеры с гранулированным, как правило, ионообменным материалом. За счет различного взаимодействия ионов с материалом гранул, или диафрагм, скорость их движения в электрическом поле изменяется и появляется возможность пространственного разделения ионных потоков. Подобные процессы получили название электродиализа.

К электродиализным методам очистки близки по закономерностям процессы ультрафильтрации, в которых растворы продавливаются через диафрагмы или колонки с разделительным материалом за счет градиента давления.

Однако перечисленные методы не могут обеспечить высокой степени очистки из-за обратимости ионного взаимодействия, а также больших площадей контакта с разделяющим материалом.

Более глубокой степени очистки растворов позволяют достичь *хроматографические методы*, основанные на пропускании порций раствора через колонки, заполненные материалом, специфически взаимодействующим с растворенными компонентами. Хроматографические методы наиболее эффективны при удалении следов примесей. Так, 35—38-кратное пропускание дистиллированной воды через колонки, заполненные катионо- и анионообменными смолами, позволило получить воду с электрической проводимостью, близкой к теоретически рассчитанной величине ($3 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$).

Недостатком рассматриваемого метода очистки служит малая скорость процесса. Для ее повышения используют реакторы с «кипящим» слоем ионообменного материала; однако при этом заметно снижается эффективность разделения.

В последнее время широкое распространение получили *экстракционные методы* очистки веществ, при которых очищаемый водный раствор контактирует с соответствующим растворителем, не смешивающимся с водой. Скорость разделения веществ в экстракционных процессах весьма высока, да и возможности метода значительно шире из-за наличия большого числа известных растворителей, специфически растворяющих то или иное из разделяемых веществ.

Дистилляционные методы глубокой очистки осно-

ваны на известном законе Коновалова, согласно которому насыщенный пар по сравнению с раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара. Содержание устраняемой примеси в паровой фазе почти всегда иное, чем в жидкости.

Если коэффициент разделения значителен, то очистку раствора можно провести простой перегонкой, испаряя очищаемую жидкость с последующей конденсацией образовавшегося пара. Однако значительно более эффективными являются процессы ректификации. Они осуществляются в аппаратах колонного типа, заполненных насадкой или имеющих многочисленные поперечные перегородки — тарелки с отверстиями. В процессе ректификации происходит испарение жидкости, и сконденсировавшийся в верхней части колонны пар стекает вниз по тарелкам или насадке. За счет встречного движения пара и жидкости достигается многократный массо- и теплообмен, в результате которого более летучий компонент накапливается преимущественно в верхней, а менее летучий — в нижней части колонны.

В настоящее время дистилляционные методы являются самыми распространенными в процессах очистки веществ. Суммарное атомное содержание примесей в очищенных веществах при этом снижается до 10^{-3}—10^{-4} %, а лимитирующих — до 10^{-7}—10^{-8} %.

Наиболее эффективными для глубокой очистки веществ являются методы, основанные на процессах кристаллизации и на том, что содержание примесей в твердой фазе иное, чем в равновесной с ней жидкости. Для оценки этого различия используют коэффициент распределения, представляющий собой отношение молярных долей примесей в твердой и жидкой фазах.

Кристаллизацию веществ в процессе их очистки проводят или из раствора, или из расплава. Первый способ широко используется как одна из начальных стадий очистки солей и щелочей и относительно малоэффективен. Способы второго типа включают в себя направленную и противоточную кристаллизацию, зонную плавку, а также вытягивание из расплава. Все они базируются на постепенной кристаллизации очищаемого вещества за счет перемещения нагревательных элементов вдоль его объема. При этом примеси, для которых коэффициент распределения меньше единицы, будут обогащать жидкую часть слитка, а примеси, для которых он больше единицы, концентрируются в его кристаллической части. Многократное повторение процессов плавления и кристаллизации (от 10 до нескольких сотен) приводит к накоплению примесей в головной и концевой частях слитка, составляющих около 30 % его объема.

Преимущество методов кристаллизации из расплавов заключается в возможности исключения прямого контакта очищаемого образца со вспомогательной аппаратурой. Поэтому эти методы применяют для глубокой очистки тугоплавких материалов, оксидов и солей. В методе вытягивания из расплава проводят выра-

щивание монокристалла вещества на вращающейся затравочной пластинке с параллельной его очисткой от примесей с коэффициентом распределения меньшим единицы. Рассматриваемые методы кристаллизации из расплава позволяют не только очищать вещества, но и вводить в них заданные количества тех или иных микропримесей. В настоящее время кристаллизационные методы очистки считаются самыми тонкими и их обычно применяют на заключительных стадиях получения особо чистых веществ, в том числе полупроводниковых материалов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите электронные формулы атомов титана, циркония и гафния. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Ti^{2+}, Hf^{3+}, Zr^{4+}. Назовите области применения титана.

2. Объясните коррозионную устойчивость титана, циркония и гафния. В каких условиях они теряют свою устойчивость? Напишите уравнения реакций растворения титана в концентрированной горячей соляной кислоте, а гафния в плавиковой кислоте и царской водке. *Назовите области применения гафния и* циркония.

3. Напишите электронные формулы атомов ванадия, ниобия и тантала. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов V^{4+}, Nb^{3+} и Ta^{5+}. Назовите области применения ванадия и ниобия.

4. В каких средах и почему проявляют коррозионную устойчивость ванадий, ниобий и тантал? В каких условиях они теряют свою устойчивость? Напишите уравнения растворения ниобия в царской водке, а тантала — в плавиковой кислоте. Назовите области применения тантала.

5. Напишите электронные формулы атомов хрома, молибдена и вольфрама. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Cr^{3+}, Mo^{3+}, W^{6+}.

6. В каких средах и почему хром проявляет коррозионную устойчивость? В каких средах он коррозионно нестоек? Напишите уравнение потенциала окислительно-восстановительной реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Объясните как зависят потенциал и окислительные свойства этой системы от pH. Назовите области применения хрома.

7. В каких средах и почему молибден и вольфрам проявляют коррозионную устойчивость? В каких условиях они коррозионно нестойки? *Напишите реакцию* растворения молибдена в царской водке. Назовите области применения молибдена, вольфрама и их соединений.

8. Напишите электронные формулы атомов марганца, технеция и рения. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Mn^{2+}, Tc^{4+} и Re^{7+}.

9. В каких средах и почему марганец коррозионно устойчив? В каких условиях он коррозионно нестоек? Напишите реакцию растворения марганца в растворе серной кислоты. Назовите области применения марганца.

10. Как изменяются окислительные и кислотно-основные свойства оксидов марганца при увеличении его степени окисления? Как зависит потенциал $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ и окислительные свойства иона MnO_4^- от pH среды? Назовите области применения соединений марганца.

11. Напишите электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Fe^{2+}, Co^{3+} и Ni^{4+}.

12. Можно ли получить железо электролизом водных растворов его солей? Ответ поясните путем рассмотрения термодинамики и кинетики основных и побочных реакций.

13. В каких средах железо проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях железо коррозионно нестойко? Напишите реакцию взаимодействия железа с концентрированным и разбавленным раствором серной кислоты. Какие методы защиты железа от коррозии вы знаете?

14. Напишите уравнение электродных реакций при электролизе водных растворов $FeCl_2$ при pH 3,0 с железными электродами. Сколько выделилось железа (в граммах) на катоде при прохождении через раствор 1*F* электричества при выходе железа по току 50 %? Назовите области применения электролиза растворов солей железа.

15. Напишите уравнения реакций получения $K_4[Fe(CN)_6]$ из Fe^{2+}. Напишите уравнение электролитической диссоциации этого комплексного соединения и комплексного иона по ступеням. Зная, что $K_{нест} = 1{,}0 \cdot 10^{-24}$ для иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, определите активность иона Fe^{2+} в растворе, если активность иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ равна единице.

16. Напишите уравнения электролитической диссоциации комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ и комплексного иона по ступеням. Как изменится концентрация ионов Fe^{2+} в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl; б) KCN?

17. В каких средах и почему кобальт проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях кобальт коррозионно нестоек? Напишите уравнение реакции взаимодействия кобальта с раствором соляной кислоты. Назовите области применения кобальта.

18. Напишите уравнения реакций получения комплексного соединения $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ в растворе соли $CoCl_2$. Напишите уравнения ступенчатой электролитической диссоциации этого соединения и комплексного иона. Как изменится концентрация ионов Co^{2+} в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl; б) NH_4Cl?

19. В каких средах и почему никель проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях никель коррозионно нестоек? Напишите уравнение взаимодействия никеля с раствором серной кислоты. Назовите области применения никеля.

20. Напишите уравнения реакций получения комплексного соединения $K_4[Ni(CN)_6]$ в растворе, содержащем ион Ni^{2+}. Напишите уравнения ступенчатой электролитической диссоциации $K_4[Ni(CN)_6]$ и комплексного иона. Как изменится концентрация ионов Ni^{2+} в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl; б) KCN?

21. Напишите уравнения электродных реакций при электролизе водных растворов $NiSO_4$ с никелевыми электродами при pH 6,0. Сколько выделилось на катоде никеля (в граммах) при прохождении через раствор 1*F* электричества и выходе по току никеля 50 %? Сколько и какого вещества еще выделилось на катоде? Применяется ли электролиз водных растворов солей никеля в технике? Если применяется, то для каких целей?

22. Напишите электронные формулы атомов рутения, родия и палладия. Какие валентности они могут проявлять? Напишите электронные формулы ионов Ru^{6+}, Rh^{4+}, Pd^{2+}. Назовите области применения этих металлов.

23. Напишите электронные формулы атомов осмия, иридия и платины. Какие валентности они могут проявлять? Напишите электронные формулы ионов Os^{3+}, Ir^{6+} и Pt^{4+}. Назовите области применения этих металлов.

24. Напишите уравнения реакции растворения платины в царской водке. Напишите уравнения реакции ступенчатой электролитической диссоциации соединения $H_2[PtCl_6]$ и комплексного иона. Как изменится концентрация ионов в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl; б) KOH?

25. Напишите электронные формулы атомов меди, серебра и золота. Какие валентности они могут проявлять? Напишите электронные формулы ионов Cu^{2+}, Ag^{+} и Au^{3+}.

26. Почему медь растворяется в HCl в присутствии кислорода? Какие способы защиты меди от коррозии вы знаете? Назовите области применения меди.

27. Напишите уравнения электродных реакций при электролизе водных растворов: а) $CuSO_4$; б) $K[Cu(CN)_2]$. Назовите области применения электролиза водных растворов соединений меди.

28. Какие комплексные соединения серебра и золота вы знаете? Напишите уравнения ступенчатой электролитической диссоциации комплексных ионов в водных растворах. Назовите области применения серебра и золота.

29. Напишите электронные формулы атомов цинка, кадмия и ртути. Какие валентности они могут проявлять? Напишите электронную формулу иона Cd^{2+}. Назовите области применения металлической ртути. Чем обусловлены особые меры предосторожности при работе со ртутью и ее соединениями?

30. Напишите уравнения электродных реакций при электролизе с цинковыми анодами и катодами водных растворов: а) $ZnSO_4$, б) $K_2[Zn(CN)_4]$. Определите массу цинка (в граммах), выделившегося на электроде при электролизе $ZnSO_4$ при выходе по току цинка 50 %, если через раствор прошел 1 F электричества. Назовите области применения цинка и его соединений.

Глава XIII

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Полимеры — высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Поэтому они выделены в особую группу химических соединений.

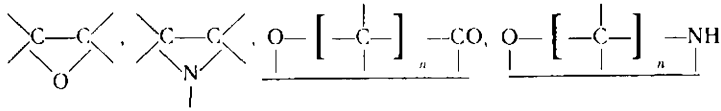
Отдельную группу также составляют олигомеры, которые по значению молекулярной массы занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями.

Различают неорганические, органические и элементоорганические полимеры. Органические полимеры в свою очередь подразделяются на природные и синтетические. В настоящей главе рассматриваются в основном органические синтетические полимеры.

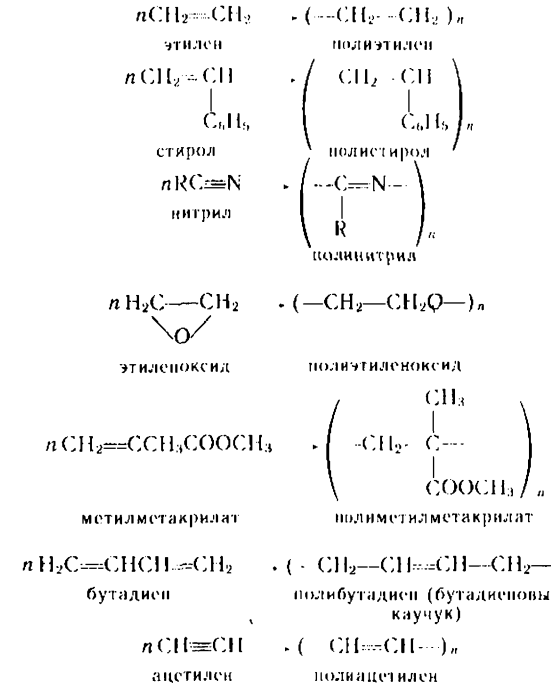
§ XIII.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация — это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). При полимеризации не образуются побочные продукты и соответственно элементный состав макромолекул не отличается от состава молекул мономеров. В качестве мономеров используются соединения с кратными связями: C≡C, C≡N, C=C, C=O, C=N, либо соединения с циклическими группировками, способными раскрываться, например:



В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и возникновение химических связей между группами с образованием макромолекул, например:



По числу участвующих мономеров различают гомополимеризацию (один вид мономера) и сополимеризацию (два и более видов мономеров). Полимеризация — самопроизвольный экзотермический процесс ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$), так как разрыв двойных связей или циклов с образованием ординарных связей ведет к уменьшению энергии системы. Однако без внешних воздействий (инициаторов, катализаторов и т. д.) полимеризация протекает обычно медленно. Полимеризация является цепной реакцией. В зависимости от характера активных частиц различают радикальную и ионную полимеризации.

При радикальной полимеризации процесс инициируется свободными радикалами. Реакция проходит через несколько стадий: а) инициирование; б) рост цепи; в) передача или обрыв цепи.

а) Инициирование — образование активных центров — радикалов и макрорадикалов — происходит в результате теплового, фотохимического, химического, радиационного или других видов воздействий. Чаще всего инициаторами полимеризации служат пероксиды, азосоединения (имеющие функциональную группу —N=N—) и другие соединения с ослабленными связями. Первоначально образуются радикалы, например:

$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{T} 2C_6H_5COO^{\cdot}(R^{\cdot})$$

пероксид бензоила

Затем образуются макрорадикалы, например при полимеризации хлорвинила:

$$R^{\cdot} + CH_2{=}CHCl \rightarrow RCH_2{-}CHCl^{\cdot}$$

$$RCH_2{-}CHCl^{\cdot} + CH_2{=}CHCl \rightarrow RCH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

б) Рост цепи происходит за счет присоединения к радикалам образующихся мономеров с получением новых радикалов.

в) Передача цепи заключается в переносе активного центра на другую молекулу (мономер, полимер, молекулы растворителя):

$$R{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}CH_2{-}CHCl^{\cdot} + CH_2{=}CHCl \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}CH_2{-}CH_2Cl + CH{=}CHCl^{\cdot}$$

В результате рост цепи прекращается, а молекула-передатчик, в данном случае молекула мономера, инициирует новую реакционную цепь. Если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи.

В стадии обрыва цепи происходит взаимодействие радикалов с образованием валентнонасыщенных молекул:

$$R{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}CH_2{-}CHCl^{\cdot} + R{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}CH_2{-}CHCl^{\cdot} \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl{-}(-CH_2{-}CHCl{-})_n{-}R$$

Обрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют ингибиторами. Таким образом, регулирование длины и соответственно молекулярной массы макромолекул можно осуществлять с помощью инициаторов, ингибиторов и других веществ. Тем не менее передача и обрыв цепи могут происходить на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют различную молекулярную массу, т. е. полидисперсны. Полидисперсность является отличительной особенностью полимеров.

Радикальная полимеризация служит промышленным способом синтеза многих важных полимеров, таких, как поливинилхлорид $[-CH-CHCl-]_n$, поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$, полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, полиакрилат, $[-CH_2-C(CH_3)(COOR)-]_n$, полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, полидиены $[-CH_2-C(R){=}CH-CH_2-]_n$, и различных сополимеров.

Ионная полимеризация также проходит через стадию образования активных центров, роста и обрыва цепи. Роль активных центров в этом случае играют анионы и катионы. Соответственно различают *анионную* и *катионную* полимеризацию. Инициаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения, в том числе протонные кислоты, например H_2SO_4 и HCl; неорганические апротонные кислоты ($SnCl_4$,

$TiCl_4$, $AlCl_3$ и др.), металлоорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$ и др. В качестве инициаторов анионной полимеризации используются электронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Часто одновременно используется несколько инициаторов полимеризации.

Рост цепи можно записать уравнениями реакции

$$M_n^+ + M \rightarrow M_{n+1}^+$$

при катионной полимеризации и

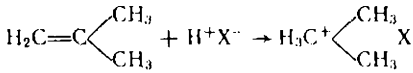
$$M_n + M \rightarrow M_{n+1}$$

при анионной полимеризации.

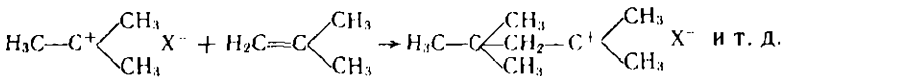
Рассмотрим в качестве примера катионную полимеризацию *изобутилена с инициаторами* $AlCl_3$ и H_2O. Последние образуют комплекс

$$AlCl_3 + H_2O \rightarrow H^+[AlOHCl_3]^-$$

Обозначив этот комплекс формулой H^+X^-, процесс инициирования полимеризации можно представить в виде



Образующийся комплексный катион вместе с противоионом X^- образует макроион, который обеспечивает рост цепи



С помощью некоторых комплексных инициаторов удается получить полимеры, имеющие регулярную структуру (стереорегулярные полимеры). Например, таким комплексным инициатором может быть комплекс тетрахлорида титана и триалкилалюминия AlR_3.

Метод ионной полимеризации используется в производстве *полиизобутилена* $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$, *полиформальдегида* $[-CH_2O-]_n$, полиамидов, например поли-ε-капроамида (*капрона*) $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$, синтетических каучуков, например бутадиенового каучука $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$.

Методом полимеризации получают $^3/_4$ всего объема выпускаемых полимеров. Полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе.

Полимеризация в массе (в блоке) — это полимеризация жидкого мономера (мономеров) в неразбавленном состоянии. При этом получают достаточно чистый полимер. *Основная сложность* проведения процесса связана с отводом теплоты. При полимеризации в растворе мономер растворен в растворителе. При таком способе полимеризации легче отводить теплоту и регулиро-

вать состав и структуру полимеров, однако возникает задача удаления растворителя.

Эмульсионная полимеризация (полимеризация в эмульсии) заключается в полимеризации мономера, диспергированного в воде. Для стабилизации эмульсии в среду вводят поверхностно-активные вещества. Достоинство способа — легкость отвода теплоты, возможность получения полимеров с большой молекулярной массой и высокая скорость реакции, недостаток — необходимость отмывки полимера от эмульгатора. Способ широко применяется в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилакрилата и др.

При суспензионной полимеризации (полимеризации в суспензии) мономер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости. В результате реакции образуются полимерные гранулы размером от 10^{-6} до 10^{-3} м. Недостаток метода — необходимость стабилизации суспензии и отмывки полимеров от стабилизаторов.

При газовой полимеризации мономер находится в газовой фазе, а полимерные продукты — в жидком или твердом состоянии. Метод применяется для получения полипропилена и других полимеров.

Поликонденсация. Реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O, NH_3, HCl, CH_2O и др.), называется поликонденсацией. Поликонденсация бифункциональных соединений получила название линейной, например

$$2NH_2—(CH_2)_5—COOH \rightarrow$$

аминокапроновая кислота

$$\rightarrow NH_2—(CH_2)_5—CO—NH—(CH_2)_5—COOH + H_2O$$

$$NH_2—(CH_2)_5—CO—NH—(CH_2)_5—COOH + NH_2—(CH_2)_5—COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2—(CH_2)_5—CO—NH—(CH_2)_5—CO—NH—(CH_2)_5—COOH + H_2O \text{ и т. д.}$$

Конечным продуктом будет поли-ε-капроамид (капрон) $[—CO—NH—(CH_2)_5—]_n$.

Поликонденсация соединений с тремя или более функциональными группами называется трехмерной. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:

$$NH_2—CO—NH_2 + CH_2O \rightarrow NH_2—CO—NH—CH_2OH$$

$$NH_2—CO—NH—CH_2OH + CH_2O \rightarrow CH_2OH—NH—CO—NH—CH_2OH$$

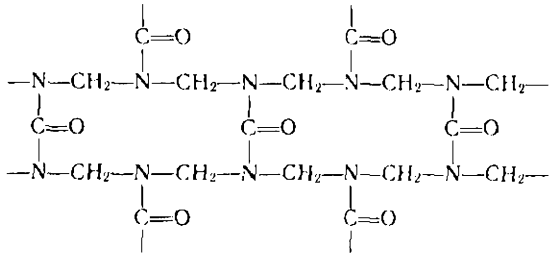
$$2CH_2OH—NH—CO—NH—CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O + CH_2OH—NH—CO—NH—CH_2—O—CH_2—NH—CO—NH—CH_2OH$$

На первом этапе синтезируется олигомер линейной структуры

$$[—CH_2—NH—CO—NH—CH_2—O—]_n$$

На втором этапе при нагревании в кислой среде происходит дальнейшая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и возникновением сетчатой структуры



Такой полимер невозможно превратить в исходное состояние, он не обладает термопластичными свойствами и называется термореактивным полимером.

Так как в процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными образуются низкомолекулярные продукты, то элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, т. е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции (H_2O, NH_3, HCl, CH_2O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и др.), например

$$—NH—CO—(CH_2)_5—NH—CO—(CH_2)_5— + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow —NH—CO—(CH_2)_5—NH_2—HO—CO—(CH_2)_5$$

Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

Монофункциональные соединения, присутствующие в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя нереакционноспособные соединения. Это приводит к обрыву цепи, поэтому исходные мономеры должны быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут образоваться в ходе реакции из-за термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

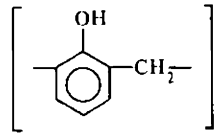
Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе.

Поликонденсацию в расплаве ведут без растворителей, нагревая мономеры при температуре на 10—20 °С выше температуры плавления (размягчения) полимеров (обычно 200—400 °С). Процесс начинается в среде инертного газа и заканчивается в вакууме.

При поликонденсации в растворе используют растворитель, который также может служить абсорбентом низкомолекулярного продукта.

Межфазная поликонденсация происходит на границе раздела фаз газ — раствор или двух несмешивающихся жидкостей и обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поликапроамид (капрон), полигексаметиленадипинамид (найлон) $[—NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO—]_n$, полиэфиры (полиэтилентерефталат $[—(—OC)C_6H_4(CO)OCH_2CH_2—]_n$), полиуретаны $[—OROCONHR'NHCO—]_n$, полисилоксаны $[—SiR_2—O—]_n$, полиацетали $[—OROCHR'—]_n$, фенолоформальдегидные смолы



мочевиноформальдегидные смолы и др.

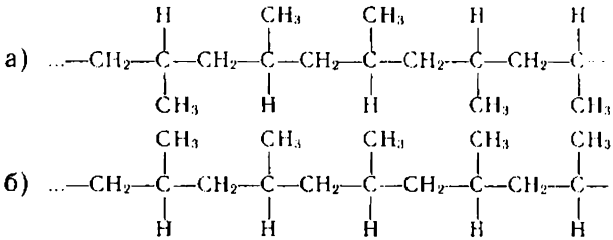
§ XIII.2. СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Форма и структура макромолекул полимеров. Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. *Линейные* полимеры образуются при полимеризации мономеров или линейной поликонденсации. *Разветвленные* полимеры могут образоваться как при полимеризации, так и при поликонденсации. Разветвление полимеров при полимеризации может быть вызвано передачей цепи на макромолекулу, росте боковых цепей за счет сополимеризации и другими причинами. Разветвленные полимеры образуются при поликонденсации многофункциональных соединений, а также в результате прививки к макромолекулам боковых цепей. Прививку проводят либо путем взаимодействия полимеров с олигомерами или мономерами, либо путем физического воздействия (например, γ-облучения) на смесь полимера и мономеров. *Сетчатые* полимеры образуются в результате сшивки цепей при вулканизации, образовании термореактивных смол и т. д. Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

Линейные и разветвленные макромолекулы из-за способности атомов и групп атомов вращаться вокруг ординарных связей постоянно изменяют свою пространственную форму, или, другими словами, имеют много конформационных структур. Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, которые могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно высокоэластичное состояние, т. е. способность к обратимой деформации под действием относитель-

но небольших внешних сил. Они также обладают термопластическими свойствами, т. е. способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без химических превращений. При разветвлении полимеров эластические термопластические свойства становятся менее выраженными. При образовании сетчатой структуры термопластичность теряется. По мере уменьшения длины цепей в ячейках сеток утрачивается и эластичность полимеров, например при переходе от каучука к эбониту.

Линейные макромолекулы могут иметь *регулярную* и *нерегулярную* структуру. В полимерах регулярной структуры отдельные звенья цепи повторяются в определенной последовательности и располагаются в пространстве в определенном порядке. Полимеры регулярной структуры получили название *стереорегулярных*. Полимеры, у которых отдельные звенья расположены в пространстве бессистемно, имеют нерегулярную структуру. В качестве примера приведем полипропилен нерегулярной (а) и регулярной (б) структуры:



Стереорегулярные полимеры обычно получают методом ионной полимеризации с использованием комплексных катализаторов. Стереорегулярной структурой обладают натуральный каучук, а также некоторые синтетические полимеры, например полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен. Стереорегулярность структуры изменяет тепловые и механические свойства полимеров.

Кристаллическое состояние полимеров. Большинство полимеров обычно находится в аморфном состоянии. Однако некоторые полимеры в определенных условиях могут иметь кристаллическую структуру. Способностью кристаллизоваться обладают лишь стереорегулярные полимеры. Благодаря регулярной структуре и гибкости макромолекулы могут сближаться друг с другом на достаточно близкое расстояние, чтобы между ними возникли эффективные межмолекулярные взаимодействия и даже водородные связи, которые приводят к упорядочению структуры. Процесс кристаллизации полимера протекает через несколько стадий. На первой стадии возникают *пачки* — ассоциаты упорядоченно расположенных молекул. Из пачек образуются *фибриллы* и *сферолиты*. Фибриллы представляют собой агрегаты пачек продолговатой формы, а сферолиты — игольчатые образования, радиально расходящиеся из одного центра. Наконец, из фибрилл и

сферолитов образуются единичные кристаллы. Кристаллические полимеры состоят из большого числа кристаллов, между которыми находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области). Поэтому такие полимеры характеризуются определенной степенью кристалличности. Например, степень кристалличности полиэтилена может достигать 80%. Наиболее выражена способность к образованию кристаллов у полиолефинов, полиамидов и полиэфиров. Кристаллическое строение имеет полимер карбин. Свойства кристаллических и аморфных полимеров существенно различаются. Так, аморфные полимеры характеризуются областью температур размягчения, т. е. областью постепенного перехода из твердого состояния в жидкое, а кристаллические полимеры — температурой плавления.

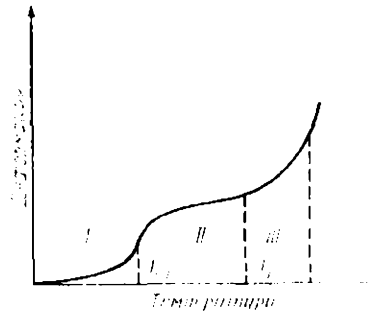


Рис. XIII.1. Термомеханическая кривая полимеров

Физические состояния аморфных полимеров. Аморфные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термомеханическую кривую (рис. XIII.1).

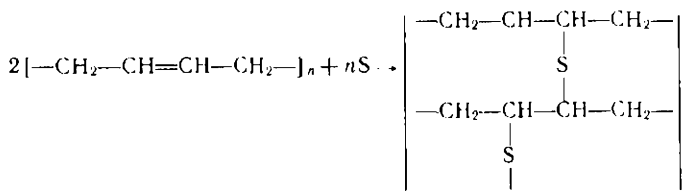
При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии (рис. XIII.1, область *I*), в котором полимер ведет себя как упругое твердое тело. В этом состоянии отсутствует движение как всей молекулы, так и отдельных звеньев, а проявляются лишь колебания атомов около положения равновесия. При повышении температуры полимер переходит в высокоэластическое состояние, свойственное только высокомолекулярным соединениям (рис. XIII.1, область *II*). Вещество в высокоэластическом состоянии способно к значительным обратимым деформациям, что обусловлено подвижностью звеньев и соответственно гибкостью макромолекул. Перемещение звеньев происходит не мгновенно, поэтому деформации полимеров в высокоэластическом состоянии имеют релаксационную природу, т. е. характеризуются временем установления равновесия. Высокоэластическое состояние полимеров проявляется в интервале от температуры стеклования ($T_{ст}$) до температуры текучести ($T_т$) (рис. XIII.1, область *II*). Если температурный интервал $T_{ст}—T_т$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют *эластиками* или *эластомерами*, или *каучуками*. Полимеры с узким интервалом температур $T_{ст}—T_т$, смещенным в область повышенных температур, называют *пластиками* или *пластомерами*. При обычных температурах пластики находятся в

стеклообразном состоянии. При температуре выше температуры текучести $T_т$ (рис. XIII.1, область *III*) полимер переходит в вязкотекучее состояние. Повышение температуры выше $T_р$ ведет к деструкции, разрушению полимера. Вещество в вязкотекучем состоянии под действием напряжений сдвига течет как вязкая жидкость, причем деформация полимера является необратимой (пластической). Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью как отдельных звеньев, так и всей макромолекулы. При течении полимера происходит распрямление макромолекул и их сближение, приводящее к усилению межмолекулярного взаимодействия, в результате которого полимер становится жестким и течение его прекращается. Это явление, характерное только для аморфных полимеров, получило название механического стеклования. Его используют при формировании волокон и пленок. В вязкотекучее состояние полимер может быть также переведен путем добавления растворителей или пластификаторов, например эфиров фосфорной и фталевой кислот.

§ XIII.3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Химические свойства полимеров зависят от их состава, молекулярной массы и структуры. Полимерам свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами и деструкции. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп обусловливает повышение реакционной способности полимеров.

Вследствие наличия двойных связей и функциональных групп отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями. Примерами образования таких поперечных связей могут быть вулканизация и перевод линейных макромолекул термореактивных полимеров в сетчатые структуры. При вулканизации происходит взаимодействие каучука с вулканизующим агентом, обычно с серой, с образованием резины (0,5—5 % серы) или эбонита (20 % и более серы), например



К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др.

Полимеры могут подвергаться деструкции, т. е. разрушению под действием кислорода, света, теплоты и радиации. Нередко

деструкция вызывается одновременным воздействием нескольких факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются химические и физические свойства полимеров, в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения. Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции макромолекул называют *старением полимеров*. Для замедления деструкции в состав полимеров вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, т. е. ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины). Стабилизация обычно обусловлена обрывом цепи при взаимодействии антиоксидантов со свободными радикалами, образующимися в процессе реакции окисления.

Механические свойства полимеров определяются элементным составом, молекулярной массой, структурой и физическим состоянием макромолекул.

Для полимеров характерны некоторые особенности, такие, как высокоэластическое состояние в определенных условиях, механическое стеклование, способность термореактивных макромолекул образовывать жесткие сетчатые структуры. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Например, разрывная прочность кристаллического полиэтилена на 1,5—2,0 порядка выше, чем прочность аморфного полиэтилена. Удельная прочность на единицу площади сечения кристаллических полимеров соизмерима, а на единицу массы на порядок превышает прочность легированных сталей.

Механическая прочность полимеров может быть также повышена путем добавления наполнителей, например сажи и мела, армированием волокнами, например стекловолокном.

Электрические свойства полимеров. Все вещества подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники.

Диэлектрики имеют очень низкую проводимость ($\sigma < 10^{-8}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$), которая увеличивается с повышением температуры. Под действием внешнего электрического поля происходит поляризация диэлектриков, т. е. определенная ориентация молекул. Вследствие поляризации внутри диэлектрика возникает собственное электрическое поле, которое ослабляет воздействие внешнего поля. Количественной характеристикой ослабления воздействия внешнего поля служит диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Вследствие поляризации в диэлектрике возникают диэлектрические потери, т. е. превращение электрической энергии в тепловую. При некотором высоком напряжении внешнего электрического поля диэлектрик теряет свои электроизоляционные свой-

ства. Это напряжение получило название напряжения пробоя, а отношение напряжения пробоя к толщине диэлектрика — электрической прочности.

Большинство полимеров относится к диэлектрикам. Однако их диэлектрические свойства лежат в широких пределах и зависят от состава и структуры макромолекул. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие у макромолекул галогенных, гидроксидных, карбоксидных и других полярных групп ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Например, диэлектрическая проницаемость поливинилхлорида в 1,5 раза ниже, удельная электрическая проводимость и электрическая прочность на порядок ниже, а диэлектрические потери на два порядка выше, чем аналогичные показатели у полиэтилена. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие, как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе от стеклообразного к высокоэластическому и вязкотекучему состояниям возрастает удельная электрическая проводимость полимеров.

Электрическая проводимость диэлектриков обусловлена движением ионов, образующихся при деструкции полимеров, а также диссоциацией примесей, включая низкомолекулярные продукты поликонденсации, растворители, эмульгаторы, инициаторы и катализаторы полимеризации. Поэтому для улучшения диэлектрических свойств необходимо удалять примеси из полимеров.

Некоторые функциональные группы, например гидроксидные, обусловливают гидрофильность полимеров. Такие полимеры поглощают воду. Наличие воды приводит к повышению электрической проводимости полимеров, поэтому гидроксидные группы стремятся связать между собой или с другими группами (реакция конденсации).

Полимерные диэлектрики широко применяются в электротехнике и радиотехнике как материалы различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков.

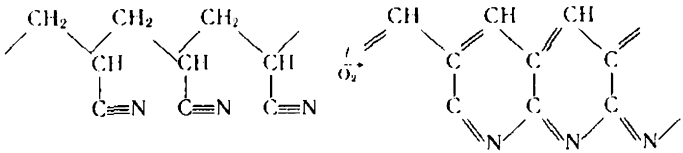
Органические полупроводники. К полупроводникам относят вещества, электрическая проводимость которых лежит в пределах 10^{-10}—10^{4} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Некоторые полимеры обладают полупроводниковыми свойствами. Обычно это полимеры с системой сопряженных двойных связей. Полупроводниковые свойства таких полимеров обусловлены наличием делокализованных π-электронов сопряженных двойных связей.

В электрическом поле определенного напряжения эти электроны могут перемещаться вдоль цепи, обеспечивая перенос заряда. Примерами органических полупроводников могут служить

полиацетилен $[-CH=CH-]_n$, поливинилены $\left[-HC=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-\right]_n$,

полинитрилы $\left[-N=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-\right]_n$, продукты термической обработки

полиакрилонитрила



В последние годы было открыто явление резкого возрастания электрической проводимости полиацетилена и некоторых других органических полупроводников при введении в эти полимеры катионов, например ионов Li^+, или анионов, например ионов ClO_4^-. Добавки вводят электролизом неводных растворов соответствующих электролитов, например $LiClO_4$, и другими методами. При некоторой концентрации добавок электрическая проводимость возрастает скачкообразно, например у полиацетилена от 10^{-6} до 10^{+3} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Легированные органические полупроводники могут применяться в качестве электродных материалов аккумуляторов, пластин конденсаторов, а в перспективе и для замены металлов (органические металлы).

§ XIII.4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Материалы, получаемые на основе полимеров. На основе полимеров получают волокна, пленки, лаки, клеи, резины, пластмассы и композиционные материалы (композиты).

Волокна получают путем продавливания растворов или расплавов полимеров через тонкие отверстия (фильеры) в пластине с последующим затвердеванием. К волокнообразующим полимерам относятся полиамиды, полиакрилонитрилы и др.

Полимерные пленки получают из расплавов полимеров методом продавливания через фильеры с щелевидными отверстиями или методом нанесения растворов полимеров на движущуюся ленту, или методом каландрования* полимеров. Пленки используют в качестве электроизоляционного и упаковочного материала, основы магнитных лент и т. д.

Лаки — растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Кроме полимеров лаки содержат вещества,

* Каландрование — обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.

повышающие пластичность (*пластификаторы*), растворимые красители, отвердители и др. Применяются для электроизоляционных покрытий, а также в качестве основы грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.

Клеи — композиции, способные соединять различные материалы вследствие образования прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой. Синтетические органические клеи составляются на основе мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. В состав композиции входят отвердители, наполнители, пластификаторы и др.

Клеи подразделяются на термопластические, термореактивные и резиновые. *Термопластические* клеи образуют связь с поверхностью в результате затвердевания при охлаждении от температуры текучести до комнатной температуры или испарения растворителя. *Термореактивные* клеи образуют связь с поверхностью в результате отверждения (образования поперечных сшивок), *резиновые* клеи — в результате вулканизации.

Пластмассы — это материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации — в стеклообразном. Все пластмассы подразделяются на реактопласты и термопласты. При формовании *реактопластов* происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры. К реактопластам относятся материалы на основе фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. *Термопласты* способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное — при охлаждении. Форма изделия из термопласта фиксируется при охлаждении. К термопластам относятся материалы на основе полиэтилена, политетрафторэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов и других полимеров.

Кроме полимеров в состав пластмасс могут входить пластификаторы, стабилизаторы, красители и наполнители. Пластификаторы, например диоктилфталат, дибутилсебацинат, хлорированный парафин, снижают температуру стеклования и повышают текучесть полимера. Антиоксиданты замедляют деструкцию полимеров. Наполнители улучшают физико-механические свойства полимеров. В качестве наполнителей применяют порошки (графит, сажа, мел, металл и т. д.), бумагу, ткань. Особую группу пластмасс составляют композиты.

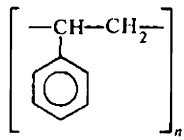
Композиционные материалы (композиты) — состоят из полимерной основы, армированной наполнителем в виде высокопрочных волокон или нитевидных кристаллов. Армирующие волокна и кристаллы могут быть металлическими, полимерными, неорганическими (например, стеклянными, карбидными, нитридными, борными). Армирующие наполнители в значительной степени определяют механические, теплофизические и электрические свойства полимеров. Многие композиционные полимерные материалы по прочности не уступают металлам. Композиты

на основе полимеров, армированных стекловолокном (стеклопластики), обладают высокой механической прочностью (прочность при разрыве 1300—1700 МПа) и хорошими электроизоляционными свойствами. Композиты на основе полимеров, армированных углеродными волокнами (углепластики), сочетают высокую прочность и вибропрочность с повышенной теплопроводностью и химической стойкостью. Боропластики (наполнители — борные волокна) имеют высокую твердость и низкую ползучесть.

Применение полимеров. В настоящее время широко применяется большое число различных полимеров. Физические свойства некоторых термопластов приведены в табл. XIII.1.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ — термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации при температуре до 320 °С и давлении 120—320 МПа (полиэтилен высокого давления) или при давлении до 5 МПа с использованием комплексных катализаторов (полиэтилен низкого давления). Полиэтилен низкого давления имеет более высокие прочность, плотность, эластичность и температуру размягчения, чем полиэтилен высокого давления. Полиэтилен характеризуется устойчивостью к агрессивным средам (кроме окислителей), влагонепроницаем, набухает в углеводородах и их галогенопроизводных. Хороший диэлектрик (см. табл. XIII.1), может эксплуатироваться в пределах температур от —20 до +100 °С. Облучением можно повысить теплостойкость полимера. Из полиэтилена изготавливают трубы, электротехнические изделия, детали радиоаппаратуры, изоляционные пленки и оболочки кабелей (высокочастотных, телефонных, силовых).

Полипропилен $[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$ — кристаллический термопласт, получаемый методом стереоспецифической полимеризации. Обладает более высокой термостойкостью (до 120—140 °С), чем полиэтилен. Имеет высокую механическую прочность (см. табл. XIII.1), стойкость к многократным изгибам и истиранию, эластичен. Применяется для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков и др.

Полистирол  — термопласт, получаемый радикальной полимеризацией стирола. Устойчив к действию слабых растворов кислот и щелочей, алифатических углеводородов, растворим в спиртах, ароматических углеводородах и кетонах.

Полистирол обладает высокой механической прочностью и диэлектрическими свойствами (см. табл. XIII.1) и используется как высококачественный электроизоляционный, а также конструкционный и декоративно-отделочный материал в приборостроении, электротехнике, радиотехнике. Гибкий эластичный полистирол, получаемый вытяжкой в горячем состоянии, применяется для оболочек кабелей и проводов.

Таблица XIII.1. **Физические свойства некоторых полимеров**

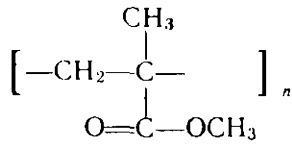
Свойство	Полимер					
	полиэтилен	полипропилен	полистирол	поливинилхлорид	полиметилметакрилат	политетрафторэтилен
Плотность, г/см^3	0,91—0,97	0,90—0,92	1,04—1,05	1,35—1,43	1,19	2,15—2,24
Температура стеклования, °С	102—137*	160—175*	82—95	75—80	115—120	327*
Предел прочности при растяжении, МПа	7—45	24—40	40—50	40—60	$\geqslant$ 78	14—29
Относительное удлинение при разрыве, %	100—1200	200—800		—	—	250—500
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	10^{17}—10^{18}	10^{17}	10^{14}—10^{16}	10^{14}—10^{15}	10^{11}—10^{12}	10^{15}—10^{18}
Диэлектрическая проницаемость	2,2—2,4	—	2,5—2,6	3,5—4,5	2,8—3,5	1,9—2,2

* Температура плавления.

Поливинилхлорид $[—CH_2—CHCl—]_n$ — термопласт, изготовленный полимеризацией винилхлорида. Устойчив к действию растворов кислот, щелочей и солей. Растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране, ограничено — в бензоле и ацетоне. Трудногорюч, механически прочен (см. табл. XIII.1). Диэлектрические свойства хуже, чем у полиэтилена. Применяется как изоляционный материал проводов и кабелей, а также как химически стойкий конструкционный материал, который можно соединять сваркой.

Политетрафторэтилен (фторопласт) $[—CF_2—CF_2—]_n$ — термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации тетрафторэтилена. Обладает исключительной химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям. Прекрасный диэлектрик. Имеет очень широкие температурные пределы эксплуатации (от —270 до +260 °С) (при 400 °С разлагается с выделением фтора). Не растворяется в органических растворителях, не смачивается водой. Фторопласт используется как химически стойкий *конструкционный материал в химической промышленности*. Как лучший диэлектрик применяется в условиях, когда требуется сочетание электроизоляционных свойств с химической стойкостью. Кроме того, его используют для нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий.

Полиметилметакрилат (плексиглас)



— термопласт, получаемый методом полимеризации метилметакрилата. Механически прочен (см. табл. XIII.1), устойчив к действию кислот, щелочей, бензина, масла, атмосферостоек. Растворяется в дихлорэтане, ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах. Бесцветен и оптически прозрачен. Применяется в электротехнике, радиотехнике и приборостроении, лазерной технике, как конструкционный материал, а также как основа клеев.

Полиамид — термопласт, содержащий в основной цепи амидогруппу —NH—CO—, например поли-ε-капромид (капрон) $[—NH—(CH_2)_5—CO—]_n$, полигексаметиленадипинамид (найлон $[—NH—(CH_2)_5—NH—CO—(CH_2)_4—CO—]_n$, *полидодеканамид* $[—NH—(CH_2)_{11}—CO—]_n$ и др. Их получают как поликонденсацией, так и полимеризацией. Плотность полимеров 1,0—1,3 г/см^3. Характеризуются высокой прочностью, износостойкостью, диэлектрическими свойствами. Устойчивы в маслах, бензине, разбавленных кислотах и концентрированных щелочах. Применяются для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

Синтетические каучуки (эластомеры) получают

эмульсионной или стереоспецифической полимеризацией. При вулканизации превращаются в резину, для которой характерна высокая эластичность. Промышленность выпускает большое число различных синтетических каучуков (СК), свойства которых зависят от типа мономеров. Многие каучуки получают совместной полимеризацией двух и более мономеров. Различают СК общего и специального назначения. К СК общего назначения относят бутадиеновый $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ и бутадиен-стирольный $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$. Резины на их основе используются в изделиях массового назначения (шины, защитные оболочки кабелей и проводов, ленты и т. д.). Из этих каучуков также получают эбонит, широко используемый в электротехнике. Резины, получаемые из СК специального назначения, кроме эластичности характеризуются некоторыми специальными свойствами, например бензо- и маслостойкостью (бутадиен-нитрильный СК $-[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CH(CN)-]_n$), бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью (хлоропреновый СК $[-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-]_n$), износостойкостью (полиуретановый и др.).

Кремнийорганические полимеры (силиконы) — содержат атомы кремния в элементарных звеньях макромолекул, например:



Большой вклад в разработку кремнийорганических полимеров внес советский ученый К. А. Андрианов. Характерной особенностью этих полимеров является высокая тепло- и морозостойкость, эластичность. Кремнийорганические полимеры используют для получения лаков, клеев, пластмассы и резины. Кремнийорганические каучуки $[-Si(R_2)-O-]_n$, например диметилсилоксановый и метилвинилсилоксановый имеют плотность 0,96—0,98 г/см^3, температуру стеклования 130 °С. Растворимы в углеводородах, галогеноуглеводородах, эфирах. Вулканизируются с помощью органических пероксидов. Резины могут эксплуатироваться при температуре от —90 до +300 °С, обладают атмосферостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами ($\rho = 10^{15}-10^{16}$ Ом·см). Применяются для изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов, холодильных аппаратов и т. д.

Феноло- и аминоформальдегидные смолы получают поликонденсацией формальдегида с фенолом или аминами (см. § XIII.1). Это термореактивные полимеры, у которых в результате образования поперечных связей образуется сетчатая пространственная структура, которую невозможно превратить в

линейную структуру, т. е. процесс идет необратимо. Их используют как основу клеев, лаков, ионитов и пластмасс.

Пластмассы на основе фенолоформальдегидных смол получили название фенопластов, на основе мочевино-формальдегидных смол — аминопластов. Наполнителями фенопластов и аминопластов служат бумага или картон (гетинакс), ткань (текстолит), древесина, кварцевая и слюдяная мука и др. Фенопласты стойки к действию воды, растворов кислот, солей и оснований, органических растворителей, трудногорючи, атмосферостойки, являются хорошими диэлектриками. Используются в производстве печатных плат, корпусов электротехнических и радиотехнических изделий, фольгированных диэлектриков. Аминопласты характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, устойчивы к действию света и УФ-лучей, трудногорючи, стойки к действию слабых кислот и оснований и многих растворителей. Они могут быть окрашены в любые цвета. Применяются для изготовления электротехнических изделий (корпусов приборов и аппаратов, выключателей, плафонов, тепло- и звукоизоляционных материалов и др.).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите структурную формулу винилацетата. Приведите схему полимеризации этого соединения.
2. Напишите схему реакции радикальной полимеризации стирола. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется?
3. Составьте схему реакции полимеризации, в результате которой получают бутадиеновый каучук.
4. Приведите схему реакции радикальной полимеризации акриловой кислоты.
5. Приведите схему реакции ионной полимеризации бутадиена. Какими свойствами обладает продукт реакции и где он применяется?
6. Приведите схему реакции ионной полимеризации формальдегида.
7. Приведите схему реакции поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля.
8. Напишите структурную формулу изопренового каучука регулярной и нерегулярной структуры.
9. Приведите примеры двух диеновых углеводородов и напишите схемы реакций их полимеризации.
10. Напишите схему реакции поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.
11. Приведите формулы фторпроизводных этилена и составьте схемы их полимеризации. Отличаются ли свойства различных фторзамещенных полимеров?
12. Напишите схему реакции получения ацетилена. Составьте схему реакции его полимеризации. Какими специфическими свойствами обладает полиацетилен?
13. Составьте схемы реакций получения капрона методами полимеризации и поликонденсации.
14. Составьте схему реакции полимеризации, в результате которой получается бутадиен-стирольный каучук.
15. Составьте схему реакции полимеризации, в результате которой получают бутадиен-нитрильный каучук. Какими свойствами обладает этот каучук?
16. Составьте схему реакции полимеризации хлоропрена. Что такое вулканизация? Поясните на примере вулканизации хлоропренового каучука.
17. Составьте схему реакции радикальной полимеризации этилена. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется?

18. Составьте схему реакции полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется?

19. Составьте схему реакции полимеризации хлоропрена. Какими свойствами обладает хлоропреновый каучук?

20. Составьте схему реакции поликонденсации фенола и формальдегида. Каким образом можно получить термореактивный полимер?

21. Составьте схему реакции полимеризации метилметакрилата. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется?

22. Напишите схему реакции полимеризации стирола. Какими свойствами обладает полученный продукт и где он применяется?

Глава XIV

ХИМИЯ ВОДЫ И ТОПЛИВА. ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

§ XIV.1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОДЫ

Вода относится к числу наиболее распространенных в природе веществ. Она играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека, а также в технологических процессах в различных отраслях народного хозяйства. На тепловых и атомных электростанциях, например, вода является основным рабочим веществом — теплоносителем, а на гидроэлектростанциях — носителем механической энергии. Исключительная роль воды в природе и технике обусловлена ее свойствами. Вода — термодинамически устойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К равна —237,57 кДж/моль, водяного пара —228,94 кДж/моль. Соответственно константа диссоциации водяного пара на водород и кислород очень мала:

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2O;\ K_{p,298} = 8{,}88 \cdot 10^{-41}.$$

Константа диссоциации приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К. Агрегатное состояние воды определяется температурой и давлением (рис. XIV.1). Кривая *AO* соответствует равновесию в системе лед — пар, кривая *DO* — равновесию в системе переохлажденная вода — пар, кривая *OC* — равновесию в системе вода — пар, кривая *OB* — равновесию в системе лед — вода. Температура кристаллизации воды с повышением давления понижается (кривая *OB*). В точке *O* все кривые пересекаются. Эта точка называется тройной точкой и отвечает равновесию в системе лед — вода — пар. Согласно правилу фаз (см. уравнение V.8), для этой точки степень свободы С равна нулю: $C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Условия равновесия в тройной системе строго фиксированы, и равновесие возможно лишь при температуре 0,01 °С и давлении водяного пара 610 Па.

Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов VI группы (H_2S, H_2Se, H_2Te). Вода

при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения — газы. Температуры кристаллизации и испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов VI группы. Максимальную плотность вода имеет при 4 °С, что также необычно. В отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растет, а уменьшается. Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Так, при температуре 298 К диэлектрическая проницаемость ее равна 78,5, в то время как для H_2S она меньше 10. Вода — хороший растворитель полярных жидкостей и соединений с ионными связями.

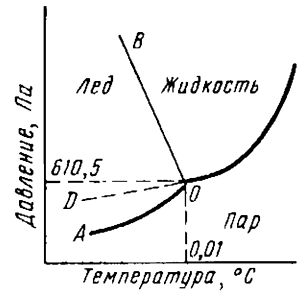


Рис. XIV.1. Диаграмма состояния воды

Вода образует кристаллогидраты со многими соединениями, например $CH_4 \cdot nH_2O$, $C_2H_5Cl \cdot mH_2O$ (клатраты или соединения включения).

Вода вступает в химические взаимодействия со многими веществами. При соединении воды с оксидами образуются основания или кислоты. Активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода. Вода катализирует протекание многих химических реакций. Химические свойства воды в значительной степени обусловлены ее способностью к электролитической диссоциации на ионы водорода и гидроксида.

Долгое время необычные свойства воды были загадкой для ученых. Выяснилось, что они в основном обусловлены тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподеленных пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей. Молекула воды (рис. XIV.2, *а*) может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого расположен атом кислорода, а в основании — два протона (рис. XIV.2, *б*). Две пары электронов обобществлены между протонами и атомом кислорода, а две пары неподеленных электронов ориентированы по другую сторону кислорода. Длина связи О—Н составляет 96 нм, а угол между связями 105°. Связь О—Н имеет полярный характер, молекула воды также полярна. Благодаря полярности вода хорошо растворяет полярные жидкости и соединения с ионными связями. Наличие неподеленных пар электронов у кислорода и смещение обобществленных электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обусловливают образование водо-

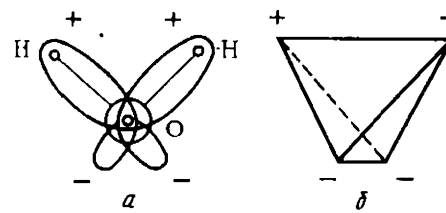


Рис. XIV.2. Схема строения молекулы воды

родных связей между кислородом и водородом (см. § III.1).

Хотя водородные связи слабее ковалентных и ионных, они значительно прочнее вандерваальсовых связей и обусловливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии и некоторые аномальные свойства воды, в частности высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность при 4 °С, а также особую структуру льда. В кристаллах льда молекула воды образует четыре водородные связи с соседними молекулами воды (за счет двух неподеленных электронных пар у кислорода и двух протонов), что обусловливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда. Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решетке много свободных мест, поэтому лед имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (выше 200 МПа) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает еще несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше 4 °С последний эффект начинает превалировать и плотность воды понижается.

В жидкой воде молекулы ассоциированы, т. е. объединены в более крупные частицы, причем устанавливается равновесие между молекулами воды, связанными в ассоциаты, и свободными молекулами воды. Наличие ассоциатов повышает температуру кристаллизации и испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растет доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H_2O. Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связями.

§ XIV.2. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

Состав природных вод. Человечество широко использует для своих нужд природную воду. Общие запасы воды на Земле огромны, они составляют примерно 1/800 часть объема нашей планеты. Однако основная часть воды приходится на Мировой океан. По материалам ЮНЕСКО (1970) запасы воды распределены следующим образом (%): океаны — 97,2; ледники и ледниковые шапки — 2,15; подземные воды — 0,625; пресные озера и реки — $9 \cdot 10^{-3}$; соленые озера и внутренние моря — $8 \cdot 10^{-3}$; атмосфера — 10^{-3}, реки — 10^{-4}. Запасы пресной воды, которую,

в основном, использует человечество, составляют всего 0,3 % объема гидросферы (около 4 млн. км^3).

В природе идет непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в осадки над океаном (65—75 %) и сушей (35—25 %). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические соединения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия.

Все примеси природных вод можно подразделить на три группы в зависимости от размера частиц: истинно растворенные, коллоидные и взвешенные. Истинно растворенные вещества находятся в виде ионов и молекул и имеют размеры менее 1 нм. Коллоидные частицы имеют размеры от 1 до 200 нм. Взвешенные или грубодисперсные частицы имеют размеры свыше 0,1 мкм. По химическому составу примеси подразделяются на органические и неорганические. Первые имеют, как правило, очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Неорганические примеси находятся в основном в виде ионов: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-. В воде растворены азот, кислород, углекислый и другие газы. В воде содержатся карбонаты. Между угольной кислотой и ее анионами устанавливается равновесие, называемое углекислотным:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+;\ HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+;\ 2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

При повышении pH равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, которые доминируют при pH>10. При понижении pH равновесие сдвигается в сторону образования H_2CO_3, которая превалирует при pH<6. Вода, у которой угольная кислота, бикарбонат- и карбонат-ионы находятся в равновесии, называется стабильной водой. При сдвиге равновесия в сторону образования угольной кислоты вода становится агрессивной, при этом повышается ее коррозионная активность. При сдвиге равновесия в сторону образования карбонат-ионов из воды выпадает малорастворимый карбонат кальция.

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе жесткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью и др.

Жесткость воды отражает содержание в ней ионов кальция и магния. Она выражается в ммоль/л: $Ж = 1/2 \times \times [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$. Различают карбонатную и некарбонатную жесткость. *Карбонатной* называют жесткость, обусловленную бикарбонатами кальция и магния. *Некарбонатная* жесткость представляет собой разность между общей и карбонатной жесткостью.

Щелочность воды выражается суммой концентраций ионов гидроксида и анионов слабых кислот HCO_3^-, CO_3^{2-}. При

гидролизе анионов слабых кислот образуются гидроксид-ионы, например

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Щелочность воды, используемой в парогенераторах, должна находиться в определенных пределах. Наличие в воде гидроксид-ионов обеспечивает пассивацию сплавов металлов, применяемых в парогенераторах. В то же время при очень большой щелочности, высоких температурах и механических напряжениях возникает особый вид коррозии металла парогенераторов.

Вода характеризуется солесодержанием, которое равно общей концентрации солей. Состав природных вод зависит от их вида и расположения водоема или источника воды. Воды рек имеют обычно невысокое солесодержание: 0,5—0,6 г/л. Более высоким солесодержанием обладают подземные воды. Содержание солей в водах океанов и открытых морей примерно одинаково и составляет 35 г/л, причем основными ионами являются Na^+ и Cl^-. Солесодержание внутренних морей ниже, чем океанов. Например, солесодержание Каспийского моря 3—13 г/л, а Черного моря 17—18 г/л.

Окисляемость отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями. Окисляемость обычно определяют по расходу перманганата, пошедшего на окисление примесей воды, и пересчитывают на эквивалентное количество кислорода.

Природные воды имеют примеси различной химической природы и свойств. Многие из этих примесей при определенных концентрациях могут быть вредными для тех или иных процессов на тепловых и атомных электростанциях. Например, соли жесткости осаждаются на стенах парогенераторов, снижая эффективность работы последних. Хлориды натрия и некоторые другие примеси переходят в пар и затем, осаждаясь на лопатках турбин, изменяют их профиль и соответственно снижают КПД станций. Растворенный в воде кислород и диоксид углерода вызывают коррозию материалов парогенераторов. Поэтому перед подачей в парогенератор вода очищается от значительной части примесей.

§ XIV.3. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Выбор метода удаления примесей из воды определяется характером и свойствами примесей.Так, взвешенные примеси проще всего вывести из воды фильтрованием, коллоидные примеси — коагуляцией. Если ионные примеси могут образовать малорастворимое соединение, то их можно перевести в это соединение, примеси-окислители можно устранить восстановлением, а примеси-восстановители — окислением. Для удаления примесей широко используется адсорбция, причем незаряженные примеси адсорбируются на активированном угле или других

адсорбентах, а ионы — на ионообменных веществах. Заряженные примеси можно также удалить электрохимическими методами. Таким образом, знание состава и свойств примесей позволяет выбрать способ очистки воды.

Удаление кислорода из воды. Кислород, растворенный в воде, вызывает коррозию металла парогенераторов электростанций, трубопроводов станций и тепловых сетей, поэтому должен быть удален из воды. Удаление кислорода осуществляется деаэрацией и химическим восстановлением.

Деаэрация основана на использовании закона Генри, согласно которому растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью. Снижая парциальное давление газа над жидкостью, можно снизить растворимость его в жидкости. Парциальное давление можно снизить или уменьшением общего давления газа, или вытеснением данного газа другим газом. В практике используют оба приема. Обычно воду продувают водяным паром, при этом парциальное давление кислорода уменьшается. Однако методом деаэрации не удается обеспечить глубокое удаление кислорода. Последнее достигается взаимодействием кислорода с химическими восстановителями. Первоначально для этих целей использовался сульфит натрия, который при окислении переходит в сульфат натрия:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Этот метод и до сих пор применяется на станциях малой мощности. Однако при сульфитной обработке воды повышается солесодержание, что недопустимо на электростанциях, работающих при высоком давлении пара. На таких станциях кислород удаляют с помощью гидразина N_2H_4, являющегося сильным восстановителем. При взаимодействии гидразина с кислородом образуются азот и вода по уравнению реакции

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

При этом солесодержание не меняется. К недостатку гидразина следует отнести его токсичность, поэтому при работе с ним должны соблюдаться соответствующие правила техники безопасности.

Умягчение воды методом осаждения. Для малорастворимых солей при постоянной температуре соблюдается постоянство произведений активностей ионов, называемое произведением растворимости (ПР). Например, при 20 °С для равновесий

$$CaCO_3(т) \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-};\quad Mg(OH)_2(т) \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$ПР_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}}a_{CO_3^{2-}} = 10^{-8};\quad ПР_{Mg(OH)_2} = a_{Mg^{2+}}a_{OH^-}^2 = 1{,}2\cdot10^{-11}.$$

Концентрацию иона, входящего в малорастворимое соединение, можно уменьшить увеличением концентрации иона противоположного знака, входящего в то же соединение. Например, концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} можно понизить увеличением концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- соответственно. Этот принцип

можно использовать для осаждения нежелательных примесей из раствора. Метод осаждения малорастворимых соединений применяется для очистки воды, например для ее умягчения (снижения жесткости). Для уменьшения карбонатной жесткости применяется метод известкования, при котором в обрабатываемую воду вводят известь $Ca(OH)_2$. В результате электролитической диссоциации извести $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ возрастает pH воды, что приводит к смещению углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов:

$$OH^- + H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H_2O; \quad OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

В результате этого достигается произведение растворимости карбоната кальция и последний выпадает в осадок:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Кроме того, при увеличении концентрации гидроксид-ионов достигается произведение растворимости гидроксида магния и последний выпадает в осадок $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$.

Реакции, протекающие при введении извести, можно записать в молекулярной форме уравнениями

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O$$

Как видно, при введении извести снижается концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (умягчение), HCO_3^- (снижение щелочности) и H_2CO_3.

Метод известкования непригоден для снижения некарбонатной жесткости. Для этих целей необходимо вводить хорошо растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно для этого используют соду Na_2CO_3, которая, диссоциируя, дает ионы CO_3^{2-}:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}; \quad CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Углекислотное равновесие может быть смещено вправо и при нагревании:

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$

В результате этого увеличивается концентрация карбонат-ионов и достигается произведение растворимости карбоната кальция, который выпадает в осадок. Такой метод умягчения называется термическим. Жесткость, удаляемая методом нагревания, называется временной жесткостью. Термический метод применяется только тогда, когда нет необходимости в глубоком умягчении и когда вода должна подогреваться согласно технологии в других аппаратах.

Для очистки природных и сточных вод от примесей широко применяются методы катионирования, анионирования и химического обессоливания.

Ионный обмен. Для удаления ионов из воды широко используется метод ионного обмена. Ионный обмен протекает на ионитах, представляющих собой твердые полиэлектролиты, у которых ионы одного знака заряда закреплены на твердой матрице, а ионы противоположного знака заряда способны переходить в раствор и заменяться на другие ионы того же знака заряда.

Способностью к ионному обмену обладают некоторые природные соединения, например алюмосиликаты. Однако более широкое применение получили синтетические ионообменники, которыми обычно служат полимерные материалы. В качестве полимеров, служащих основой (матрицей) для ионитов, можно назвать сополимеры стирола с дивинилбензолом и метакриловой кислоты с дивинилбензолом. Ионит состоит из матрицы, на которой имеется большое число функциональных групп. Последние или вводятся в мономер либо в реакционную смесь при полимеризации, или прививаются к полимеру после полимеризации. Функциональные группы способны диссоциировать в растворе, при этом ионы одного знака заряда остаются на ионите, а ионы другого знака заряда переходят в раствор. В зависимости от того, какие ионы переходят в раствор, различают катиониты и аниониты.

У катионитов в раствор переходят катионы, которые затем могут обмениваться на катионы, находящиеся в растворе. Функциональными группами у катионитов обычно служат сульфогруппы $-SO_3H$, фосфорнокислые группы $-PO(OH)_2$, карбоксильные группы $-COOH$, гидроксильные группы $-OH$. При контакте ионита с раствором эти группы диссоциируют, посылая в раствор ионы H^+. В результате этого ионит заряжается отрицательно, раствор около ионита — положительно. В зависимости от степени диссоциации функциональных групп различают сильные и слабые катиониты. Катионит после диссоциации функциональных групп можно условно обозначать формулой $R^{n-}nKt^+$, а ионный обмен представить уравнением

$$R^{n-}nKt_1^+ + nKt_2^+ \rightleftarrows R^{n-}nKt_2^+ + nKt_1^+$$

где Kt_1^+ и Kt_2^+ — катионы, участвующие в ионном обмене. У анионитов функциональные группы при диссоциации посылают в раствор анионы, а на ионите остаются положительно заряженные ионы. Функциональными группами у анионитов обычно служат аминогруппы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$ и четвертичные аммонийные основания $-NR$. При диссоциации этих групп ионит заряжается положительно, а раствор около ионита — отрицательно. Анионит после диссоциации функциональных групп можно обозначить формулой $R^{n+}nA^-$, а анионный обмен представить уравнением

$$R^{n+}nA_1^- + nA_2^- \rightleftarrows R^{n+}nA_2^- + nA_1^-,$$

где A_1^- и A_2^- — анионы, участвующие в ионном обмене. Аниониты также могут быть сильными и слабыми.

Катионирование воды. Чаще всего для обработки природной воды методом катионирования применяются катиониты, у которых обмениваемыми ионами служат ионы Na^+ (Na-катиониты) или H^+ (H-катиониты). Na-катионит обменивает ионы Na^+ на ионы, содержащиеся в природной воде. Так как основными катионами в природной воде являются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, то при Na-катионировании происходит умягчение воды:

$$2R^{n-} nNa^+ + nCa^{2+} \rightleftarrows R_2^n nCa^{2+} + 2nNa^+$$
$$2R^{n-} nNa^+ + nMg^{2+} \rightleftarrows R_2^n nMg^{2+} + 2nNa^+$$

В результате Na-катионирования снижается как карбонатная, так и некарбонатная жесткость. Однако солесодержание при этом практически не меняется, так как в раствор переходят ионы Na^+. Процесс катионирования заключается в пропускании воды через фильтры, загруженные Na-катионитовым порошком. По мере работы Na-катионитовый фильтр истощается (ионит переходит в Ca- Mg-форму). После истощения катионита его регенерируют. Процесс регенерации представляет собой ту же реакцию ионного обмена, но проводимую в обратном направлении. Обычно регенерацию проводят раствором поваренной соли:

$$R_2^n nCa^{2+} + 2nNa^+ + 2nCl^- \rightleftarrows 2R^{n-} nNa^+ + nCa^{2+} + 2nCl^-$$
$$R_2^n nMg^{2+} + 2nNa^+ + 2nCl^- \rightleftarrows 2R^{n-} nNa^+ + nMg^{2+} + 2nCl^-$$

В результате регенерации ионит снова восстанавливает свою способность к умягчению воды.

При H-катионировании происходит обмен ионов H^+ ионита на катионы, содержащиеся в воде:

$$2R^{n-} nH^+ + nCa^{2+} \rightleftarrows R_2^n nCa^{2+} + 2nH^+$$
$$2R^{n-} nH^+ + nMg^{2+} \rightleftarrows R_2^n nMg^{2+} + 2nH^+$$
$$R^{n-} nH^+ + nNa^+ \rightleftarrows R^{n-} nNa^+ + nH^+$$

В результате этого обмена из воды удаляются ионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ и др. В воде увеличивается концентрация ионов H^+, которые частично связываются карбонат- и гидрокарбонат-ионами:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$

В результате H-катионирования происходит умягчение воды, снижение щелочности и солесодержания в воде. Однако при этом уменьшается pH воды, она становится коррозионно-агрессивной. Поэтому H-катионирование проводят обычно в сочетании с другими методами ионного обмена. Регенерацию H-катионита проводят раствором кислоты. В качестве примера рассмотрим одно из уравнений реакции, протекающей при регенерации H-катионита:

$$R_2^{n-} nMg^{2+} + 2nH^+ + nSO_4^{2-} \rightleftarrows 2R^{n-} nH^+ + nMg^{2+} + nSO_4^{2-}$$

Катионирование применяется для очистки не только природных, но и сточных вод. Вредные катионы сточных вод обмениваются на безвредные ионы ионита. Например, для удаления ионов Zn^{2+} из сточной воды последнюю можно подтвергнуть Na-катионированию:

$$2R^{n-}nNa^+ + nZn^{2+} \rightleftarrows R_2^n nZn^{2+} + 2nNa^+$$

Катионирование природных и сточных вод обычно проводят как одну из заключительных стадий для глубокой очистки, так как стоимость ионитной обработки достаточно высока. Если концентрация примесей в воде высока, то основную часть примесей предварительно удаляют другими, более дешевыми методами.

Анионирование воды. Анионирование заключается в обмене анионов, содержащихся в воде, на анионы анионита. Обменивaемыми ионами обычно служат ионы OH^-, реже Cl^- и другие анионы. Процесс анионирования природной воды можно представить следующими уравнениями:

$$2R^{n+}nOH^- + nSO_4^{2-} \rightleftarrows R_2^n nSO_4^{2-} + 2nOH^-$$

$$R^{n+}nOH + nCl^- \rightleftarrows R^{n+}nCl + nOH$$

$$R^{n+}nOH + nHCO_3^- \rightleftarrows R^{n+}nHCO_3^- + nOH$$

Анионы, содержащиеся в воде, переходят на ионит, а ионы OH^- — в воду. В результате этого повышается щелочность воды. После истощения анионита его регенерируют раствором щелочи, обычно NaOH. При регенерации протекают те же реакции ионного обмена, но в обратном направлении. Например,

$$R^{n+}nCl^- + nNa^+ + nOH^- \rightleftarrows R^{n+}nOH + nNa^+ + nCl^-$$

Анионирование используется для очистки природных вод, как правило, совместно с другими методами. С помощью анионирования также очищают сточные воды от вредных анионов, например ионов CN^-, радиоактивных анионов и др.

Химическое обессоливание воды. При создании мощных тепловых электростанций возникла серьезная проблема получения больших количеств воды высокой чистоты. Эту проблему удалось решить при разработке метода химического обессоливания воды. Химическое обессоливание воды заключается в последовательной многократной обработке воды в Н-катионитовых и ОН-анионитовых фильтрах. В результате Н-катионирования в воду переходят ионы H^+, а в результате ОН-анионирования — ионы OH^-. Они взаимно нейтрализуются $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$, и в результате примеси остаются на ионитах. После истощения ионитовых фильтров они регенерируются соответственно растворами кислоты и щелочи. Наиболее трудно удалить из раствора анионы слабых кислот, особенно анионы кремниевых кислот. Для этого используются сильные аниониты, у которых функциональные группы диссоциированы полностью. Ионный обмен с гидросиликатным анионом протекает по уравнению

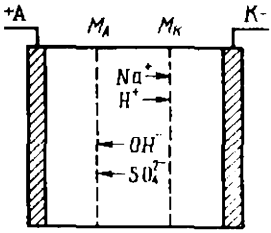


Рис. XIV.3. Схема электродиализатора:
А анод; К катод; M_A анионитовая мембрана; M_K катионитовая мембрана

$$R^{n+}nOH^- + nHSiO_3^- \rightleftarrows R^{n+}nHSiO_3^- + nOH^-$$

Удаление анионов кремниевой кислоты — очень важная операция в теплоэнергетике, так как эта кислота легко переходит в пар высокого давления, а затем осаждается на лопатках турбин, что снижает КПД электростанции. Химическое обессоливание является заключительной операцией по подготовке воды, поступающей в парогенератор. Предварительно основная масса примесей удаляется методами коагуляции, осаждения и др.

Электродиализ. Удаление ионных примесей из растворов электрохимическим методом с использованием мембран или диафрагм получило название электродиализа. Рассмотрим удаление сульфата натрия из воды в электродиализаторе с ионообменными мембранами. *Простейший электродиализатор* (*рис.* XIV.3) состоит из трех отделений, разделенных двумя ионообменными мембранами, и двух электродов. Мембрана состоит из ионообменного материала, способного пропускать через себя либо катионы (катионитовая мембрана — M_K), либо анионы (анионитовая мембрана — M_A). Вода, содержащая сульфат натрия, подается в среднее отделение электродиализатора. При подводе напряжения ионы натрия и водорода через катионитовую мембрану двигаются к катоду K, а сульфат-ионы и ионы гидроксида через анионитовую мембрану — к аноду A.

В соответствии со значением электродных потенциалов (см. § VII.3) на катоде может происходить только восстановление ионов водорода

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

В результате в катодном отделении выделяется водород и образуется щелочь. На нерастворимом аноде может разряжаться только гидроксид-ион (см. § VII.3):

$$2H^+ + 2OH^- + SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

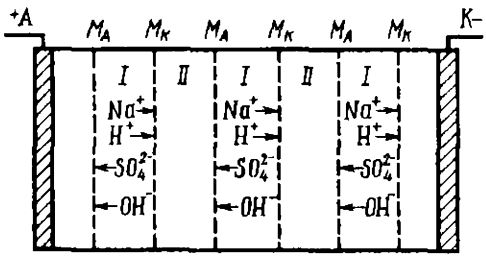


Рис. XIV.4. Схема многокамерного электродиализатора

Следовательно, в анодном отделении выделяется кислород и образуется кислота. В итоге из катодного отделения выводится раствор щелочи, из анодного отделения — раствор кислоты, из центрального отделения — очищенная вода.

На практике исполь-

зуют многокамерные электродиализаторы (рис. XIV. 4). Вода с примесями подается в отделения (камеры) *I*. При подаче напряжения к электродам ионы Na^+ и SO_4^{2-} через мембраны из отделений *I* поступают в отделения *II*. (Через анионитовую мембрану M_A могут проходить анионы и не могут — катионы. Катионитовая мембрана пропускает катионы и не пропускает анионы.) В результате в отделениях *I* концентрация ионов уменьшается, а в отделениях *II* — возрастает, поэтому из отделений *I* выводится очищенная вода, а из отделений *II* — раствор, в котором концентрация соли увеличена (рассол). На катоде и аноде протекают такие же реакции, что и в трехкамерном электродиализаторе.

§ XIV.4. СОСТАВ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

Классификация топлива. В настоящее время основным источником энергии на Земле является химическая энергия топлива. Топливо подразделяется по агрегатному состоянию на твердое, жидкое и газообразное, по способу получения — на естественное и искусственное. К твердому виду топлива относятся каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, а также дрова. К жидкому виду топлива относятся нефть и продукты переработки топлива: бензин, керосин, мазут, сланцевое масло и др. К газовому виду топлива относятся природный газ и газообразные продукты переработки жидкого и твердого топлива.

Теплота сгорания топлива. Важнейшей характеристикой топлива является теплота сгорания. Теплотой сгорания вещества называют тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав этого вещества до образования высших оксидов. Теплоту сгорания обычно относят к стандартному состоянию (давление 101 кПа), одному молю топлива и температуре 298,15 К и назначают стандартной теплотой сгорания.

Расчет теплоты сгорания, как и теплового эффекта любой реакции, можно легко произвести, если известны теплоты образования топлива и продуктов его полного окисления. Например, теплоту сгорания метана

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(г)$$

можно подсчитать по уравнению

$$\Delta H_{сг.CH_4} = (\Delta H_{обр.CO_2} + 2\Delta H_{обр.H_2O(г)}) \quad (\Delta H_{обр.CH_4} + 2\Delta H_{обр.O_2}).$$

Подставляя теплоты образования продуктов горения и самого метана из табл. IV.1 и принимая $\Delta H_{обр.O_2} = 0$, получаем

$$\Delta H^0_{сг.CH_4} = (-393{,}62 - 2 \cdot 241{,}72) - (-74{,}78) = -802{,}28 \text{ кДж/моль}.$$

В энергетике термохимические свойства топлива обычно характеризуются его удельной теплотой сгорания, которая равна количеству теплоты, выделяющемуся при сгорании 1 кг жидкого

или твердого топлива и 1 м^3 газообразного топлива до образования высших оксидов. Чем выше теплота сгорания топлива, тем больше ценность этого топлива. Удельная теплота сгорания топлива может быть рассчитана, если известны его теплота сгорания и молекулярная масса:

$$Q_т = -\Delta H_{сг} 1000/M,$$

где $Q_т$ — удельная теплота сгорания топлива, кДж/кг; $\Delta H_{сг}$ — теплота сгорания топлива, кДж/моль; M — молекулярная масса топлива, г/моль.

Рассчитаем, например, удельную теплоту сгорания метана. Теплота его сгорания $\Delta H^0_{сг,\,CH_4} = -802{,}28$ кДж/моль, молекулярная масса метана 16, отсюда

$$Q_{т,\,CH_4} = \frac{-802{,}28 \cdot 10^3}{16} = 50\,142 \text{ кДж/кг}.$$

Ввиду сложности состава природного топлива расчет удельной теплоты его сгорания затруднен, поэтому ее обычно определяют экспериментально.

Твердое топливо и продукты его переработки. В твердом топливе можно условно выделить горючую и негорючую части. Горючая часть состоит в основном из пяти элементов: углерода, водорода, серы, кислорода и азота. К негорючей части топлива относят неорганические вещества, переходящие после сжигания топлива в золу и влагу. Влага снижает теплоту сгорания топлива, так как на ее испарение расходуется теплота. На нагревание золы также расходуется теплота.

Удельная теплота сгорания различных видов твердого топлива колеблется в широких пределах (МДж/кг): каменного угля 30—36, бурого угля 23—31, торфа 20—24, горючих сланцев 14—17.

Для извлечения ценных компонентов и придания более удобного для использования вида твердое топливо подвергают химической обработке. Используются в основном три способа обработки твердого топлива: пиролиз (сухая перегонка), частичное окисление (конверсия) и гидрогенизация. Пиролиз заключается в нагреве топлива при 500—600 °С или 900—1100 °С без доступа воздуха. При этом происходит разрыв некоторых химических связей и соответственно распад макромолекул, в результате чего образуются газообразные и жидкие продукты и твердый остаток (кокс или полукокс), состоящий в основном из углерода и золы. Из газообразных продуктов выделяют ценные для химической промышленности компоненты, например сероводород и аммиак. Оставшийся газ, называемый коксовым, состоящий в основном из метана и водорода, используют как восстановитель и топливо. Жидкие продукты (смолы) применяются в химической промышленности. Кокс и полукокс служат восстановителями в металлургии.

При продувании воздуха через раскаленный уголь получают воздушный (генераторный) газ, который в основном состоит из азота и оксида углерода. При взаимодействии воздуха и угля происходят сложные процессы. Основную реакцию можно представить суммарным уравнением для 1 моль CO:

$$C + {}^1/_2O_2 + (4N_2) = CO + (4N_2),\ \Delta H^0_{298} = -110\ \text{кДж/моль}.$$

Из-за наличия значительного количества азота удельная теплота сгорания воздушного газа невелика 3,3—5,0 МДж/м^3.

При обработке раскаленного угля водяным паром (пароводяной конверсии) образуется водяной газ, состоящий главным образом из водорода и оксида углерода:

$$C + H_2O = CO + H_2,\ \Delta H^0_{298} = 131{,}3\ \text{кДж/моль}.$$

Так как оба компонента водяного газа являются горючими, то его теплота сгорания достаточно высока — до 12 МДж/м^3. Как видно, при образовании воздушного газа выделяется теплота, а при образовании водяного газа она поглощается. При одновременной обработке угля воздухом и водяным паром получают смешанный (городской) газ, при этом процесс можно провести без подвода теплоты. Из газообразных продуктов частичного окисления угля можно получить жидкое топливо по одной из следующих каталитических реакций:

$$nCO + 2nH_2 = (CH_2)_n + nH_2O$$

$$2nCO + nH_2 = (CH_2)_n + nCO_2$$

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

При гидрогенизации измельченное твердое топливо реагирует с водородом в присутствии катализаторов при температуре около 500 °С и высоком давлении. В результате реакции образуются жидкие и газообразные продукты: бензин, минеральные масла, метан и др.

Таким образом, при химической обработке твердого топлива получают ценные газообразные продукты. Такую газификацию топлива можно провести и под землей, на месте залегания угля. Идея о подземной газификации угля, высказанная еще Д. И. Менделеевым, пока не нашла практической реализации из-за экономических и других причин. Однако можно полагать, что по мере развития науки и техники это в принципе весьма перспективное направление извлечения полезных ископаемых найдет практическое применение.

Жидкое топливо. Естественным жидким топливом является нефть. Она состоит в основном из смеси различных углеводородов. В состав ее входят также другие органические соединения. Основные элементы нефти: углерод и водород (93—96 %), а

также кислород, азот и сера. Нефть обычно содержит небольшие количества влаги и неорганических примесей. Теплота сгорания нефти достаточно высокая и составляет 40—46 МДж/кг. Нефть обычно подвергают обработке — перегонке или крекингу, а также очищают от серы. При перегонке нефть разделяют на фракции: бензин, керосин, газойль (дизельная фракция) и мазут. После отгонки на вакуумных установках остается густое черное вещество, называемое нефтяным гудроном. Для увеличения выхода низкокипящих фракций расщепляют (крекинг) углеводороды нефти и продукты ее перегонки. Этот процесс проводят при высокой температуре (выше 400 °С) без катализаторов или с применением катализаторов, например хлорида алюминия или алюмосиликатов. Эффективность процесса с применением катализаторов значительно выше.

Газовое топливо. Природное газовое топливо состоит в основном из метана (до 96—98 %). Кроме того, в него входят этан, пропан, бутан, азот, диоксид углерода и другие газы. Природный газ некоторых месторождений содержит в небольших количествах сероводород и пары воды. Удельная теплота сгорания природного газа 31—38 МДж/м^3.

Применение топлива. Практически нет ни одной отрасли народного хозяйства, в которой бы ни использовалось топливо. Наибольшее количество топлива расходуется электростанциями, транспортом, промышленными печами и аппаратами. На тепловых электростанциях используется твердое (уголь, сланцы и др.), жидкое и газовое топливо. Основным видом жидкого топлива, применяемого на электростанциях и в промышленности, является мазут. На новых тепловых электростанциях в нашей стране нефтепродукты в качестве топлива практически уже не используются. Коэффициент использования топлива в промышленных печах и аппаратах, как правило, невелик. Поэтому важнейшей задачей, стоящей перед инженерами, является снижение расхода топлива путем создания новых технологических процессов, новых аппаратов и печей, устранения потерь топлива. Примером экономичных аппаратов могут служить каталитические генераторы теплоты, разработанные в СССР под руководством академика Г. К. Борескова. Процесс сжигания топлива происходит в присутствии катализаторов по схеме

$$C_xH_y + KO \cdot [C_xH_y - OK] \xrightarrow{+O_2} xCO_2 + y/2H_2O + K$$

$$K + {}^1/_2O_2 \cdot KO$$

где КО — оксидный катализатор. Катализатор в результате реакции превращается в восстановленную форму К, окисляемую затем кислородом в исходное состояние КО. Применение каталитических генераторов теплоты для сушки угля, зерна и различных продуктов приводит к значительной экономии топлива. Кроме того, в каталитических генераторах теплоты резко снижается выброс таких вредных газов, как оксиды углерода и азота.

В двигателях внутреннего сгорания автотранспорта, локомотивов, самолетов и кораблей используется бензин и некоторые более тяжелые фракции (соляровое масло). Энергия горения топлива в двигателях внутреннего сгорания превращается в механическую энергию. Мощность двигателя возрастает с увеличением степени сжатия топливно-воздушной смеси в цилиндрах двигателя. Однако при высоких степенях сжатия происходит детонация, т. е. горение принимает взрывной характер. Это отрицательно сказывается на работе двигателя. Верхний допустимый предел сжатия зависит от октанового числа топлива, которое характеризует его антидетонационную стойкость. Наличие в топливе ароматических углеводородов или предельных углеводородов разветвленного строения, имеющих большое число коротких боковых цепей, снижает детонационную способность топливно-воздушной смеси. Предложена условная шкала октановых чисел, в которой за 100 принимается октановое число изооктана $(CH_3)_3-C-CH_2-CH-(CH_3)_2$, смесь которого с воздухом детонирует при высоких степенях сжатия, за нуль принимается октановое число *н*-гептана

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

смесь которого с воздухом легко детонирует. Смешением изооктана и *н*-гептана можно получить жидкости с любым октановым числом, которые могут быть эталонами для определения октанового числа топлива. Детонацию можно предотвратить введением в топливо антидетонаторов, способствующих обрыву цепей в цепных реакциях горения. В качестве антидетонаторов обычно используется тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Однако свинец и его соединения токсичны, поэтому ведется изыскание новых антидетонационных добавок, в качестве которых предложены карбонилы марганца $Mn_2(CO)_{10}$ и $C_2H_5Mn(CO)_5$.

Специальные виды топлива применяются для реактивных двигателей. В таких двигателях химическая энергия топлива превращается в механическую энергию. В воздушно-реактивных двигателях самолетов горючим служит керосин, а окислителем — кислород воздуха. В ракетных двигателях кроме керосина горючим служат спирты, амины, гидразин и диметилгидразин, водород, аммиак, а также твердые бор, алюминий, литий и др. В качестве окислителей используются жидкие кислород и фтор, азотная кислота, пероксид водорода, перхлораты аммония и калия и др.

§ XIV.5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЩЕСТВА

Загрязнение окружающей среды. Научно-техническая революция коренным образом изменяет жизнь человека. Однако научно-технический прогресс может породить и определенные проблемы, к одной из которых относится экологическая проблема. Деятель-

ность человека в настоящее время заметно влияет на литосферу, атмосферу и гидросферу.

Высокими темпами расходуются сырьевые ресурсы. Так, например, в 1980 г. в мире потреблялось (в миллионах тонн условного топлива)* нефти — 4600, угля — 3200 и газа — 2550. Ежегодно на поверхности Земли возрастает количество различных веществ, в том числе токсичных, например: фосфора — на 7,4 млн. т, свинца — на 5,7 млн. т, урана — на 230 тыс. т, мышьяка — на 190 тыс. т, и ртути — на 79 тыс. т.

Электростанциями, транспортом и предприятиями выбрасывается в атмосферу огромное количество вредных веществ, причем выброс этих веществ непрерывно возрастает. Поступающие в атмосферу вещества взаимодействуют с окружающей средой не только на месте их выброса, но и в районах, куда они переносятся в виде газа, капелек жидкости и твердых частиц воздушными течениями. За последние годы во многих районах земного шара выпадают дожди, у которых pH значительно ниже 7 («кислотные дожди»). Эти дожди не только оказывают вредное воздействие на животный и растительный мир, но и разрушают металлы, здания и сооружения.

Большое количество вредных компонентов сбрасывается в водные бассейны. Основными причинами загрязнения гидросферы является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными, коммунальными и сельскохозяйственными предприятиями. Реки и моря загрязняются токсичными металлами, поверхностно-активными веществами, нефтепродуктами и т. д. Расход чистой воды на Земле составляет около 40 % речных стоков. Если сохранятся существующие темпы загрязнения водных бассейнов и роста потребления воды, то к 2000 г. все мировые ресурсы чистых пресных вод могут оказаться исчерпанными.

Ущерб, наносимый загрязнением окружающей среды, огромен. Поэтому экологические проблемы находятся в центре внимания человечества. Этот вопрос рассматривался на совещании по безопасности и сотрудничеству в Европе, проходившем в Хельсинки.

В Советском Союзе уделяется большое внимание экологическим проблемам. Проблема охраны окружающей среды нашла отражение в постановлениях Правительства СССР, союзном и республиканских законодательствах, закреплена в Конституции СССР. На охрану окружающей среды расходуются значительные средства.

Роль химии в решении экологических проблем. Химические процессы играют важнейшую роль в экологической проблеме. Подавляющее большинство вредных выбросов электростанций, транспорта, промышленных и сельскохозяйственных предприятий

* Условным называется топливо, имеющее удельную теплоту сгорания 29 310 кДж/кг.

являются продуктами различных химических реакций: окисления (горения), восстановления, разложения и т. п. Понимание инженерами этих реакций способствует принятию правильных решений по снижению ущерба или полному устранению вредных последствий.

Источником вредных воздействий на природу является и химическая промышленность. К настоящему времени в окружающую среду выброшено около 3 млн. новых химических соединений, к которым природа не приспособлена. Следует, однако, отметить, что использование достижений химии является важным условием решения экологических проблем. Химическая промышленность производит ряд реагентов, адсорбентов, ионообменных смол и других веществ, без которых невозможна очистка сточных вод и газовых выбросов.

Неотъемлемой чертой химической промышленности является повышение степени комплексного использования исходного сырья. Об этом говорил еще К. Маркс: «Прогресс химии научает также вводить отходы производства и потребления обратно в кругооборот воспроизводства». На базе использования законов химии удается решить многие экологические задачи не только в химической, но и других отраслях промышленности. Наиболее перспективный метод решения экологических проблем заключается в создании безвредных и безотходных технологических процессов.

§ XIV.6. ОХРАНА ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

Продукты горения топлива. Основные антропогенные* атмосферные выбросы вредных веществ вызваны сжиганием органического топлива на электростанциях, в котельных, промышленных печах и двигателях внутреннего сгорания, а также переработкой руд и получением различных химических продуктов.

Суммарные антропогенные вредные выбросы на нашей планете в 70-х годах составляли (т/год): пыль и сажа — $(8—16)\,10^6$, оксид углерода — $(2—3)\,10^8$, оксиды серы — $(8—15)\,10^7$, оксиды азота $(4—8{,}5)\,10^7$. Основная часть выбросов поступает от тепловых электростанций, предприятий металлургии, нефтедобычи и нефтепереработки, автотранспорта. Например, в СССР атмосферные выбросы среди отраслей промышленности распределены следующим образом (в %): тепловые электростанции — 27; черная металлургия — 24,3; нефтедобыча и нефтепереработка — 15,5; автотранспорт — 13,3; цветная металлургия — 10,5; промышленность строительных материалов — 8,1; химическая промышленность — 1,3.

Значительная часть вредных атмосферных выбросов обусловлена горением топлива. Основным источником загрязнения атмосферы оксидом углерода является транспорт.

---

* От греч. «антропос» — человек, «генезис» — происхождение.

Продукты горения топлива зависят от его состава и условий сжигания. Однако при горении топлива на электростанциях, в промышленных печах, двигателях внутреннего сгорания и других установках всегда образуются H_2O, CO_2 и CO. Соотношение между CO_2 и CO в продуктах горения зависит от ряда факторов и прежде всего от соотношения топлива и воздуха. Если подача воздуха недостаточна, то топливо сгорает не полностью, в продуктах горения увеличивается доля CO и сажи, при этом КПД использования топлива понижается. В то же время большой избыток воздуха ухудшает эффективность работы установок, так как при этом необходимы дополнительные затраты теплоты на подогрев воздуха. Температура топливно-воздушной смеси на некоторых участках может упасть ниже температуры воспламенения топлива, из-за чего часть его не успевает сгореть. Поэтому должно соблюдаться оптимальное соотношение между топливом и воздухом. Лучше всего контролировать это соотношение по содержанию CO_2 и CO в продуктах горения.

Кроме паров воды и оксидов углерода продукты горения топлива содержат оксиды серы и азота, азот, непрореагировавший кислород и другие вещества. Оксиды серы образуются по реакциям окисления серы

$$S + O_2 = SO_2, \qquad SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$$

окисления серосодержащих соединений, разложения сульфидных соединений. Основная часть оксидов азота поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. Оксиды азота образуются за счет окисления как азота воздуха, так и азота топлива. Реакции протекают по цепному механизму, например, по схеме:

$$O_2 + N_2 \rightarrow NO_2 + N^{\cdot}$$

$$N^* + O_2 \rightarrow NO + O^{\cdot}$$

$$N^* + O^* \rightarrow NO$$

В реакции окисления принимают участие радикалы, образующиеся при окислении или разложении топлива, например $CH^{\cdot}$.

$$CH^{\cdot} + N_2 = HCN + N^{\cdot}$$

$$OH^{\cdot} + N^{\cdot} = NO + H$$

Продукты горения топлива содержат также углеводороды, в частности бензопирен $C_{20}H_{12}$, обладающий канцерогенными свойствами. В продуктах горения твердого топлива и мазута имеется значительная доля твердых веществ: золы, сажи и др.

Количество и состав продуктов горения зависят от состава исходного топлива и условий горения (табл. XIV.1).

Таблица XIV.1. **Годовые выбросы тепловой электростанции мощностью 1000 МВт (тыс. т)**

Выброс	Вид топлива		
	газ	мазут	уголь
SO_x	0,01	52,66	139,0
NO_x	12,08	21,70	20,88
CO	Незначительно	0,08	0,21
Твердые частицы	0,46	0,73	4,49

Примечание. Содержание в рабочем топливе (мас. доля, %): золы в мазуте 0,05; в угле 9; серы в мазуте 1,6, угле 3,5.

Как видно, при сжигании мазута и угля основными вредными выбросами являются оксиды серы и азота, при сжигании газа — оксиды азота. Кроме того, среди вредных выбросов электростанций, работающих на угле, могут быть ртуть и другие вещества. На долю энергетики приходится более 70 % всех выбросов оксидов серы и более 40 % выбросов оксидов азота. Заметный вклад в загрязнение атмосферы вносит транспорт. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): монооксида углерода — 135, оксидов азота — 25, углеводородов — 20, оксидов серы — 4, твердых частиц — 1,2.

В настоящее время в мире эксплуатируется около 400 млн. автомобилей и число их непрерывно возрастает, соответственно растут и вредные выбросы в атмосферу.

Защита воздушного бассейна от загрязнения. Защита воздушного бассейна от загрязнений стала одной из важных и сложных задач, стоящих перед человечеством. Особое внимание этой проблеме уделяется в нашей стране. Решение этой задачи осуществляется по трем направлениям: обезвреживание выбросов, изменение состава топлива и разработка новых методов преобразования энергии. На первом этапе в основном использовался и пока еще используется первый путь. Тепловые электростанции оборудуются высокими трубами для рассеивания выбросов в более высокие слои атмосферы, золоуловителями для улавливания золы из продуктов горения, фильтрами и адсорберами для сорбции некоторых газов и т. п.

Оксиды серы и азота, имеющие кислотный характер, нейтрализуются веществами основного характера. Для нейтрализации оксида серы используется известь, известняк, оксид магния и другие вещества:

$$SO_2 + CaCO_3 + {}^1/_2H_2O = CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O + CO_2$$

$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O + {}^1/_2H_2O$$

$$SO_2 + MgO + 6H_2O = MgSO_3 \cdot 6H_2O$$

$$SO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = 2NH_4HSO_3$$

Оксиды азота нейтрализуются содой, известью, аммиаком и другими веществами:

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + 2NH_4OH = NH_4NO_3 + NH_4NO_2 + H_2O$$

Оксиды азота обезвреживаются также методом каталитического восстановления, например:

$$4NO + CH_4 = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + CH_4 = N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Диоксид серы и монооксид углерода можно окислить на катализаторах:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$$

Для окисления монооксида углерода в автомобилях предложены дожигатели, которые могут устанавливаться в выхлопных трубах и представляют собой пористую насадку с катализатором, например палладием. Вредные газы поглощаются адсорбентами, например силикагелем (SiO_2 и H_2O), активированным углем. Однако обезвреживание продуктов горения весьма дорого, и в будущем, по-видимому, будут применяться другие методы защиты воздушного бассейна.

В настоящее время ученые разрабатывают энергохимические методы использования топлива. Сущность этих методов заключается в предварительной химической переработке топлива, очистке от серы и разделении его на фракции. Некоторые фракции могут служить ценным сырьем для химической промышленности, а другие фракции — топливом для электростанций. Очищенное топливо при горении будет давать значительно меньше вредных выбросов.

Наиболее кардинальным решением проблемы защиты воздушного бассейна является разработка новых методов преобразования энергии, обеспечивающих безвредные выбросы. Одним *из таких методов является электрохимический*, который обеспечивает прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит в топливных элементах (см. § XVI.1). Предварительно природный газ или уголь подвергается обработке, обычно водяным паром, *при этом получается газ с высоким содержанием водорода*, который затем подается в топливный элемент. Так как в топливном элементе окислитель и восстановитель пространственно разделены, то не происходит их прямого взаимодействия, поэтому

даже при высоких температурах образуется значительно меньше оксидов серы и азота и монооксида углерода, чем на тепловых станциях.

В последние годы изучаются пути снижения поступления в атмосферу диоксида углерода (например, абсорбцией водой океанов), являющегося причиной «парникового» эффекта на Земле.

Кардинальным направлением развития энергетики, обеспечивающим предотвращение выбросов оксидов азота, серы и углерода в атмосферу, является атомная энергетика (см. § XV.1). Существенного уменьшения загрязнения воздушного бассейна можно достичь, если осуществить идеи водородной энергетики.

Водородная энергетика. Стоимость передачи энергии в химической форме (в виде газа) значительно ниже стоимости передачи электроэнергии. В качестве носителя энергии может быть использован водород. В настоящее время ведутся широкие исследования будущих энергетических систем, в которых передача и распределение энергии будут осуществляться с помощью водорода. Применение водорода значительно снизит уровень загрязнения атмосферы, так как при его окислении образуется безвредный продукт — вода.

Природные запасы соединений водорода огромны. Водород легко вступает в химические реакции, при его окислении выделяется большое количество теплоты. Поэтому водород может найти широкое применение в промышленности и быту, для синтеза различных соединений, освещения, отопления и охлаждения, приготовления пищи и для получения электроэнергии с помощью электрохимических генераторов.

Водородная энергетическая система будет иметь установки для получения водорода, подсистемы его передачи и распределения и установки для его использования. Существует большое количество способов получения водорода. Наиболее широко в настоящее время применяются способы пароводяной конверсии и электролиза. В последнее время большое внимание уделяется фотохимическому способу получения водорода. В перспективе при разработке термоядерных реакторов может стать экономически целесообразным получение водорода термохимическим разложением воды. Таким образом, водородную энергетическую систему с учетом различных способов получения водорода и путей его использования можно представить схемой



Водород можно получать за счет пароводяной конверсии угля:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

При этом водород необходимо отделить от диоксида углерода и других продуктов конверсии. Эту проблему еще нельзя считать разрешенной. Одним из основных методов получения водорода в недалеком будущем рассматривается электролиз на атомных электростанциях. Кроме водорода выделяется и кислород, который также может быть использован в промышленности и быту. Кроме электролитического рассматриваются термохимические и фотохимические методы получения водорода. Термохимический метод получения может быть особенно перспективен при разработке термоядерных энергоустановок. Однако для применения этого метода необходимо решить задачу разделения водорода и кислорода. Большой интерес вызывает фотохимический способ разложения воды с использованием биологических катализаторов.

§ XIV.7. ОХРАНА ВОДНОГО БАССЕЙНА

Характеристика сточных вод. Вода, использованная на производственные или бытовые нужды и получившая загрязнения, которые изменили ее свойства, и подлежащая очистке или уда-

лению с данного объекта или населенного пункта, называется сточной. Состав сточных вод отличается исключительным разнообразием и зависит от типа производства. В сточных водах могут содержаться токсичные вещества, такие, как цианиды, соединения мышьяка, селена, ртути, свинца, кадмия. Наибольшее количество примесей имеют воды химической, горнометаллургической, целлюлозно-бумажной, нефте- и углеперерабатывающей отраслей промышленности. Эти воды содержат кислоты или щелочи, соли, соответственно нефтепродукты и продукты переработки углей и т. п. На производство 1 кВт·ч электроэнергии требуется 200—400 л воды. Для работы ТЭЦ мощностью 1000 МВт необходимо 1,2—1,6 км^3 воды в год, а АЭС такой же мощности — 3 км^3 в год. На станциях большой мощности в сутки сбрасывается 1000 т и более воды, загрязненной примесями.

В зависимости от назначения исходной воды сточные воды можно подразделить на следующие основные виды:

реакционные воды, в которых вода является продуктом реакции;

исходные воды, содержащиеся в сырье или реагентах, например воды углей;

маточные водные растворы, образующиеся в результате протекания реакций в водных средах;

промывные воды, образующиеся после промывки сырья, продуктов реакции и оборудования;

охлаждающие воды, используемые для охлаждения аппаратов и продуктов.

Загрязненность вод существенно отличается. Например, охлаждающие воды, как правило, мало загрязнены. Поэтому для каждого вида вод применяют свой метод очистки.

Хотя сточные воды существенно отличаются по составу, однако все примеси этих вод можно подразделить на группы. В зависимости от размеров частиц примеси можно разделить на грубодисперсные, коллоидные и истинно растворенные. Последние в свою очередь подразделяются на примеси ионного и молекулярного характера.

В зависимости от pH сточные воды могут быть щелочные, кислые или нейтральные.

Сточные воды характеризуются рядом технологических показателей, таких, как содержание нерастворимых и растворимых примесей, окисляемость, pH, жесткость, кислотность, общее содержание солей и др.

Методы очистки сточных вод. Так как состав вод весьма разнообразен, то разнообразны и методы их очистки. Все методы воздействия на примеси можно подразделить на две группы: деструктивные и регенеративные. При *деструктивных* методах примеси разрушаются и выводятся из воды в виде газов или остаются в воде в обезвреженном состоянии. При *регенеративных* способах примеси извлекаются и передаются для использования.

Применение того или иного метода определяется экономическими соображениями.

По технологическому признаку все методы обезвреживания сточных вод можно подразделить на три группы: очистка от суспензированных и эмульгированных примесей, очистка от растворенных примесей, устранение или уничтожение сточных вод.

Очистка сточных вод от суспензированных или эмульгированных примесей. Грубодисперсные примеси удаляются из сточных вод отстаиванием, фильтрованием и флотацией. Отстаивание проводится в специальных емкостях периодического и непрерывного действия. Очистка от примесей ускоряется при пропускании воды через слой взвешенного осадка. Флотация заключается в образовании комплексов частиц примесей с пузырьками газа, подъема комплексов и удалении их с поверхности воды. Фильтрование обычно проводится как завершающая стадия после других видов очистки. В зависимости от состава обрабатываемой воды и ее кислотности фильтрующими материалами служат песок, кварц, антрацит, мрамор, доломит, магнезит, полимеры и др. Очистка от коллоидных примесей проводится методом коагуляции (см. § VI.8).

Очистка сточных вод от растворенных неорганических примесей. В зависимости от вида и концентрации примесей применяют реагентные, ионообменные, электрохимические и другие методы очистки.

Реагентные методы очистки включают в себя нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление примесей. Если сточные воды имеют кислотный характер, то их нейтрализуют основными реагентами (известью $Ca(OH)_2$, едким натром NaOH, известняком $CaCO_3$, содой Na_2CO_3, магнезитом MgO или $MgCO_3$, аммиаком NH_3 и др.) или их растворами. Сточные воды, имеющие щелочной характер, нейтрализуют кислотными реагентами (диоксидом серы, оксидом азота, растворами кислот и др.).

В промышленности применяют и метод взаимной нейтрализации кислотных и щелочных сточных вод.

Некоторые ионы (Hg^{2+}, Pb^{2+} Cd^{2+}, Ca^{2+} и др.) можно вывести из сточных вод в виде их малорастворимых солей. Как известно, для малорастворимых солей произведение растворимости постоянно. Например, для соли $PbSO_4$

$$ПР = a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}},$$

где $a_{Pb^{2+}}$, $a_{SO_4^{2-}}$ — активность ионов свинца и сульфат-ионов.

Увеличивая концентрацию ионов противоположного знака, в данном примере сульфат-ионов, можно уменьшить концентрацию вредных ионов, в данном примере ионов свинца (подробнее см. § XIV.3).

С помощью окислительно-восстановительных реакций можно превратить вредные вещества в безвредные или в соединения,

легко выводимые из раствора. В качестве окислителя используют хлор, кислород, озон, гипохлорит натрия. Например, цианид-ион можно окислить гипохлоритом до азота и диоксида углерода

$$2CN^- + 5OCl^- + 2H^+ = 2CO_2 + N_2 + 5Cl^- + H_2O$$

Гидразин можно окислить кислородом воздуха до азота

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

Если сточные воды содержат легко восстанавливаемые примеси, то их можно отделить методом восстановления. В качестве восстановителей используют водород, гидразин, алюминий, диоксид серы и др.

Например, триоксид хрома можно восстановить диоксидом серы

$$2CrO_3 + SO_2 + H_2O = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Ионообменные методы получают все более широкое применение для удаления примесей из сточных вод. Общие принципы ионного обмена описаны в § XIV.3. Для очистки сточных вод используют как катионирование, так и анионирование. При катионировании вредные катионы сточных вод обмениваются на безвредные ионы ионита. Например, для удаления ионов Cu^{2+} из сточной воды последнюю можно подвергнуть Na-катионированию:

$$2R^{n-} \; nNa^+ + nCu^{2+} \rightleftarrows R_2^{n-} \; nCu^{2+} + 2nNa^+$$

Катионирование сточных вод обычно проводят как одну из заключительных стадий для глубокой очистки, так как стоимость ионитной обработки достаточно высока. Если концентрация примесей в воде высока, то основную часть примесей предварительно удаляют другими, более дешевыми методами.

С помощью ионообменных смол можно очистить сточные воды от радиоактивных катионов, например от ионов стронция

$$nSr^{2+} + 2R^{n-} \; nH^+ \rightleftarrows R_2^{n-} \; nSr^{2+} + 2nH^+$$

Особенно эффективен ионообменный метод очистки от радиоактивных ионов сточных вод, имеющих небольшое солесодержание.

При анионировании вредные анионы сточных вод заменяются на ионы анионита. Например, анионированием можно удалить из сточных вод цианид-ионы

$$nCN^- + R^{n+} \; nOH^- \rightleftarrows R^{n+} \; nCN^- + nOH^-$$

Для очистки сточных вод используют также электрохимические методы: электродиализ, электроокисление и электровосстановление. Метод электродиализа описан в § XIV.3. Электроокисление и электровосстановление заключаются в пропускании сточных вод через электролизер с нерастворимыми электродами.

При этом вредные примеси либо окисляются на аноде, либо восстанавливаются на катоде.

Очистка сточных вод от растворенных органических примесей. Обезвреживание сточных вод, содержащих органические примеси, проводят деструктивным и регенеративным методами. К деструктивным методам относится термоокисление и электроокисление. *Термоокисление* заключается либо в сжигании сточных вод совместно с топливом (огневое обезвреживание), либо в окислении примесей кислородом воздуха, озоном, хлором и другими окислителями. При *электроокислении* сточные воды пропускаются через электролизер, в котором происходит электрохимическое окисление органических примесей на нерастворимом аноде. Например, фенол окисляется на аноде до оксида углерода и малеиновой кислоты

$$C_6H_5OH + 7H_2O + 16e = 2CO_2 + (CHCOOH)_2 + 16H^+$$

При регенеративной очистке происходит как обезвреживание сточных вод, так и извлечение ценных примесей. Для этих целей используют методы экстракции, перегонки, адсорбции, ионного обмена, осаждения и др.

Метод *экстракции* заключается во взаимодействии сточных вод с растворителем — экстрагентом, в котором примеси лучше растворяются, чем в воде. Затем раствор примеси в экстрагенте отделяют от сточных вод и от экстрагента.

Методом *перегонки* можно выпарить из сточных вод примеси, имеющие более низкую температуру, чем вода, например метанол.

Метод *адсорбции* широко используется для очистки сточных вод. В качестве адсорбентов служат активированные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (зола, шлак, опилки и др.). Например, с помощью активированного угля из сточных вод удаляются бензол, спирт и другие вещества.

Все более широкое применение для очистки сточных вод находит *биологический* метод, заключающийся в удалении органических примесей с помощью микроорганизмов.

Замкнутые водооборотные системы. Наилучшим путем решения проблемы охраны водного бассейна является создание замкнутых водооборотных систем. В этом случае полностью отсутствует сброс сточных вод в водоемы. Важную роль в решении этой проблемы играет химия, так как с помощью химических реакций и физико-химических процессов удается удалить до необходимых пределов примеси из сточных вод, которые после обработки снова поступают на производство. При создании замкнутых водооборотных систем проводят регенерацию отработанных растворов с извлечением солей, чтобы сократить до минимума расход воды. Например, заменяют водное охлаждение на воздушное, проводят многократное использование воды в техноло-

гическом процессе, заменяют водные растворы неводными, отказываются от воды как абсорбента и т. д. При проектировании промышленных замкнутых водооборотных систем воду пропускают от установок, где требуется более чистая вода, к установкам, где можно использовать загрязненную воду. В настоящее время уже на многих предприятиях используют замкнутые водооборотные системы. *Например, на Первомайском химкомбинате на* Украине и Алмалыкском химзаводе в Узбекистане в кругообороте находится 95—97 % всей потребляемой воды.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, содержащейся (мг/л): Ca^{2+} — 40; Mg^{2+} — 24; HCO_3^- — 122; Cl^- — 71. *Ответ:* 2,0; 2,0 и 4,0 ммоль-экв/л.

2. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, содержащей (мг/л): Ca^{2+} — 60; Mg^{2+} — 36; HCO_3^- — 183; Cl^- — 106,5. *Ответ:* 3,0; 3,0 и 6,0 ммоль-экв/л.

3. Для удаления кислорода из воды использовали способ обработки сульфитом натрия и гидразином. Рассчитайте теоретическое количество гидразина, которое необходимо ввести в 1 л обрабатываемой воды, содержащей 32 мг/л кислорода, если в воду предварительно ввели 126 мг Na_2SO_3. *Ответ:* 0,5 ммоль.

4. Для удаления кислорода из воды использовали способ обработки сульфитом натрия и гидразином. Рассчитайте теоретическое количество гидразина, которое необходимо ввести в 1 л обрабатываемой воды, содержащей 48 мг/л кислорода, если в воду предварительно ввели 189 мг Na_2SO_3. *Ответ:* 0,75 ммоль.

5. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na-катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 46 мг/л. *Ответ:* 2 ммоль-экв/л.

6. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате H-катионирования, если в воду перешло 4 мг/л ионов водорода. *Ответ:* 4 ммоль-экв/л.

7. Рассчитайте, как изменилась концентрация сульфат-ионов (в мг/л) в результате OH-анионирования, если концентрация ионов OH^- в воде увеличилась на 34 мг/л. *Ответ:* 192 мг/л.

8. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены соли NaCl — 1 ммоль/л и $CaCl_2$ — 1 ммоль/л, после H-катионирования и *OH-анионирования, если при этом образовалось* 3 ммоль/л воды. *Ответ:* на 169,45 мг/л.

9. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены *соли NaCl — 2 ммоль/л и* $CaCl_2$ — 1 *ммоль/л, после H-катионирования и* OH-анионирования, если при этом образовалось 4 ммоль/л H_2O. *Ответ:* 227,9 мг/л.

10. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены соли NaCl — 1 ммоль/л и $CaCl_2$ — 2 ммоль/л, после *H-катионирования и* OH-анионирования, если при этом образовалось 5 ммоль/л H_2O. *Ответ:* 280,45 мг/л.

11. Рассчитайте удельную теплоту сгорания графита при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 32,75 МДж/кг.

12. Рассчитайте удельную теплоту сгорания газообразного бензола при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 40,2 МДж/мг.

13. Рассчитайте удельную теплоту сгорания газообразного бензола при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 141,5 МДж/м^3.

14. Рассчитайте удельную теплоту сгорания метанола при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 19,95 МДж/кг.

15. Рассчитайте удельную теплоту сгорания метана при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 35,9 МДж/м^3.

16. Рассчитайте удельную теплоту сгорания водорода при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 10,8 МДж/м^3.

17. Рассчитайте удельную теплоту сгорания оксида углерода при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 12,63 МДж/м^3

18. Рассчитайте удельную теплоту сгорания водяного газа, состоящего из 0,5 мол. долей H_2 и 0,6 мол. долей CO, при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 11,71 МДж/моль.

19. Рассчитайте удельную теплоту сгорания воздушного газа, состоящего из 0,2 мол. доли CO и 0,8 мол. долей N_2, при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 2,52 МДж/м^3.

20. Рассчитайте удельную теплоту сгорания смеси, состоящей из метанола (0,5 мол. долей) и бензола (0,5 мол. долей), при стандартных условиях и 298 К. *Ответ:* 30,07 МДж/кг.

21. Рассчитайте годовую потребность в $Ca(OH)_2$ для нейтрализации SO_2 на ТЭС мощностью 1000 МВт, работающей на угле, принимая $x = 2$ (см. табл. XIV.1). *Ответ:* $107 \cdot 10^6$ кг.

22. Рассчитайте годовую потребность в $Ca(OH)_2$ для нейтрализации SO_2 на ТЭС мощностью 1000 МВт, работающей на мазуте, приняв $x = 2$ (см. табл. XIV.1). *Ответ:* $40{,}7 \cdot 10^6$ кг.

23. Рассчитайте годовую потребность в $Ca(OH)_2$ для нейтрализации SO_2 на ТЭС мощностью 1000 МВт, работающей на угле, принимая $x = 2$ (см. *Ответ:* $10{,}16 \cdot 10^6$ кг.

24. Рассчитайте уменьшение концентрации радиоактивного иона Sr^{2+} в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация иона натрия возросла на 92 мг/л. *Ответ:* 175,24 мг/л.

25. Рассчитайте уменьшение концентрации цианид-ионов в сточных водах после OH-анионирования, если концентрация ионов OH^- возросла на 34 мг/л. *Ответ:* 56 мг/л.

26. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов кадмия в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 46 мг/л. *Ответ:* 112 мг/л.

27. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов ртути в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 69 мг/л. *Ответ:* 300,9 мг/л.

28. Рассчитайте теоретический часовой расход гипохлорита натрия на окисление цианид-иона в сточных водах, содержащих 26 мг/л CN^-, если в сутки сбрасывается сточная вода массой 1000 т (пл. 1,02 т/см^3). *Ответ:* 5,1 кг/ч.

29. Рассчитайте теоретический часовой расход гипохлорита натрия на окисление цианид-иона в сточных водах, содержащих 52 мг/л иона CN^-, если в сутки сбрасывается сточная вода массой 500 т (пл. 1,02 см^3). *Ответ:* 5,1 кг/ч.

30. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов кадмия в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 23 мг/л. *Ответ:* 56,2 мг/л.

31. Рассмотрите методы обезвреживания газовых выбросов тепловых электростанций. Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

Глава XV

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ И РАДИОХИМИЯ

Ядерная химия устанавливает взаимосвязь между физико-химическими и ядерными свойствами вещества. Радиохимия изучает химию ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы, а также химию радиоактивных веществ.

§ XV.1. АТОМНОЕ ЯДРО. РАДИОАКТИВНОСТЬ

Атомное ядро. Согласно протонно-нейтронной теории, выдвинутой советскими учеными Д. И. Иваненко и Е. Н. Гапоном, а также немецким ученым В. Гейзенбергом, атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, называемых нуклонами.

Протон (p) — это частица, имеющая массу $1{,}672 \cdot 10^{-27}$ кг и положительный заряд, равный $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл. *Нейтрон* (n) — *незаряженная частица, обладающая массой* $1{,}674 \cdot 10^{-27}$ кг.

Заряд ядра равен целому числу Z (порядковому номеру элемента) единиц зарядов протона. Его пишут слева внизу у символа элемента. Сумму протонов Z и нейтронов N, содержащихся в ядре атома, называют *ядерным массовым числом* (или просто массовым числом): $A = Z + N$. Массовое число обычно пишут слева вверху у символа атома. Так, запись ^{12}C обозначает атом углерода с ядерным массовым *числом* 12.

Масса ядра всегда меньше суммы масс нуклонов, входящих в это ядро. Разность между массами ядра и нуклонов называют *дефектом массы*. Например, масса изотопа гелия равна 4,0015 атомных единиц массы (а.е.м), в то время как сумма масс двух протонов и двух нейтронов составляет 4,0319 а.е.м., соответственно дефект массы равен 0,0304 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света.

Согласно этому уравнению, уменьшение массы на 0,0304 а.е.м. при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению энергии $4{,}52 \cdot 10^{-12}$ Дж или $2{,}72 \cdot 10^{9}$ кДж на 1 моль ядер гелия. Соответственно средняя энергия связи в ядре гелия на 1 моль нуклонов составляет $6{,}8 \cdot 10^{8}$ кДж, т. е. в миллион раз превышает энергию связи атомов в молекулах.

Изотопы. Существуют ядра с одним и тем же значением Z, но с различным значением A, т. е. ядра с различным содержанием нейтронов. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное количество нейтронов, называются изотопами. Так, символами $^{12}_{6}C$ и $^{13}_{6}C$ обозначают изотопы углерода. Большинство химических элементов является совокупностями изотопов. Например, природный кислород состоит из изотопов $^{16}_{8}O$ (99,76 %), $^{17}_{8}O$ (0,04 %) и $^{18}_{8}O$ (0,2 %), природный хлор — из изотопов $^{35}_{17}Cl$ (75,53 %) и $^{37}_{17}C$ (24,47 %). Наличие нескольких изотопов у элементов — основная причина дробных значений атомных масс элементов. Наиболее многочисленны изотопы (по 6—10) у элементов с Z от 40 до 56, т. е. расположенных в середине периодической системы элементов. При этом число устойчивых (стабильных) изотопов меньше числа неустойчивых, т. е. радиоактивных. Элементы, начиная с 84 (полоний) и кончая 92 (уран), состоят только из неустойчивых изотопов. При $Z > 92$ изотопы становятся настолько нестабильными, что все тяжелые элементы, начиная с нептуния (93), получены искусственным путем.

Так как изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра и соответственно одинаковое электронное строе-

ние, то химические свойства их практически тождественны. Исключение составляют изотопы легких элементов, у которых атомные массы существенно различаются. У таких изотопов и их соединений наблюдается заметная разница химических свойств. Примером таких изотопов могут быть протий $^{1}_{1}H$, дейтерий $^{2}_{1}H$ и тритий $^{3}_{1}H$.

Естественная радиоактивность. Многие ядра атомов неустойчивы и могут самопроизвольно превращаться в другие ядра. Явление самопроизвольного распада ядер природных элементов получило название естественной радиоактивности. Естественная радиоактивность открыта французскими физиками А. Беккерелем (1896), М. Кюри и П. Кюри (1898). К основным типам самопроизвольных ядерных процессов относятся α- и β-распады и спонтанное деление. При α-распаде ядро испускает α-частицы (ядра гелия) с массовым числом четыре и положительным зарядом два, что приводит к образованию изотопа элемента с зарядом ядра на две единицы меньше исходного. Выделение α-частиц характерно для большинства элементов с массовыми числами, превышающими 208, например для изотопа урана:

$$^{234}_{92}U \rightarrow {}^{230}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

При β-распаде происходит испускание ядром электрона e^- или позитрона e^+ или захват ядром электрона с одного из ближайших к ядру энергетических уровней. При этом нейтрон превращается в протон или протон — в нейтрон. β-Распад сопровождается выделением незаряженных частиц нейтрино или антинейтрино. Нейтрино и антинейтрино обозначаются символами соответственно ν и $\tilde{\nu}$. При электронном β-распаде

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}$$

излучаются электрон и антинейтрино. Например,

$$^{214}_{83}Bi \rightarrow {}^{214}_{84}Po + e^- + \tilde{\nu}.$$

При позитронном β-распаде

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu$$

испускаются позитрон и нейтрино. Например,

$$^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}B + e^+ + \nu.$$

При электронном захвате

$$p + e^- \rightarrow n + \nu$$

ядро захватывает электрон с ближайшего уровня и испускает нейтрино. Например,

$$^{72}_{34}Se + e^- \rightarrow {}^{72}_{33}As + \nu.$$

При β-распаде массовое число ядер не изменяется. При β-распаде возникают атомы новых элементов, смещенных на одно место от исходного элемента к концу периодической системы (для электронного β-распада) или к ее началу (для позитронного β-распада или электронного захвата).

Спонтанным делением называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (реже на три, четыре) ядра атомов элементов, находящихся в середине периодической системы. Спонтанное деление сопровождается излучением нейтронов. Спонтанному делению подвергаются ядра атомов урана (^{235}U и ^{238}U), тория (^{230}Th и ^{232}Th) и др., например

$$^{232}_{92}U \rightarrow {}^{139}_{56}Ba + {}^{96}_{36}Kr + 8n.$$

Продолжительность ядерных процессов варьируется в очень больших пределах, от малых долей секунды до миллиарда лет и более. Реакция радиоактивного распада подчиняется кинетическому уравнению для реакций первого порядка (см. § V.1)

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (XV.1)$$

где N_t — число не распавшихся ядер к моменту времени t; N_0 — первоначальное число ядер; λ — постоянная радиоактивного распада.

Для характеристики скорости распада радиоактивных веществ используют величину, называемую периодом полураспада.

Период полураспада $t_{1/2}$ — промежуток времени, в течение которого первоначальное число ядер радиоактивного вещества вследствие распада уменьшается вдвое. Значение $t_{1/2}$ можно легко вывести из уравнения (XV.1). Так как при $t = t_{1/2}$, $N = N_0/2$, то $e^{-\lambda t_{1/2}} = 1/2$ или

$$t_{1/2} = \lambda^{-1} \ln 2 = 0{,}693\lambda^{-1}. \qquad (XV.2)$$

Из уравнений (XV.1) и (XV.2) получаем

$$t = (t_{1/2}/0{,}693) \ln (N_0/N). \qquad (XV.3)$$

По уравнениям (XV.1) (XV.3) можно определить время t, прошедшее после начала распада, или первоначальное число ядер N_0, или период полураспада $t_{1/2}$. Периоды полураспада радиоактивных изотопов лежат в очень широких пределах. Так, $t_{1/2}$ $^{232}_{90}Th$ равен $1{,}39 \cdot 10^{10}$ лет, $^{226}_{88}Ra$ 1617 лет, $^{210}_{84}Po$ 138,401 дня, $^{212}_{84}Po$ — $3{,}04 \cdot 10^{-7}$ с.

Радиоактивные ряды. Все элементы, находящиеся в периодической системе элементов после висмута, радиоактивны. Среди последних существуют три элемента, а именно: торий-232 ($t_{1/2} = 1{,}39 \cdot 10^{10}$ лет), уран-235 ($t_{1/2} = 7 \cdot 10^{8}$ лет) и

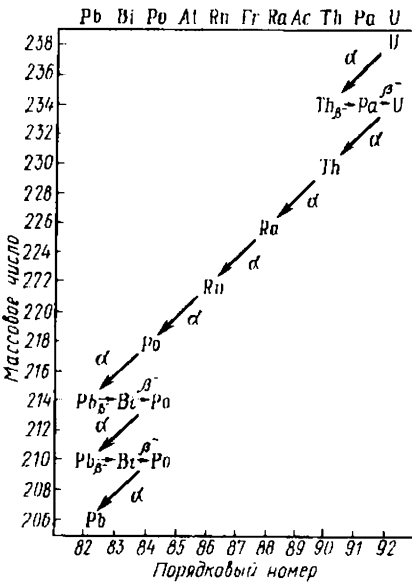


Рис. XV.1. Радиоактивный ряд урана

уран-238 ($t_{1/2}=4{,}5\cdot10^9$ лет), продолжительность жизни которых достаточно высока, чтобы они могли сохраниться на Земле в течение прошедших 4,5—5 млрд. лет ее существования.

Изотопы $^{232}_{90}Th$, $^{238}_{92}U$ *и* $^{235}_{92}U$ *— родоначальники природных* радиоактивных рядов тяжелых элементов, названных соответственно рядом тория, урана и актиноурана; α- и β-превращения в этих рядах заканчиваются образованием трех устойчивых изотопов свинца: $^{208}_{82}Pb$, $^{207}_{82}Pb$ и $^{206}_{82}Pb$. На рис. XV.1 приведен радиоактивный ряд урана.

§ XV.2. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Получение новых ядер. Искусственная радиоактивность. *Процессы* взаимодействия ядер одних элементов с ядрами других элементов или с элементными частицами, при которых образуются ядра новых элементов, получили название ядерных реакций. Чаще всего ядерные реакции представляют собой взаимодействие ядер с частицами сравнительно небольшой массы (α-частицами, протонами, нейтронами и т. д.)*. Первую ядерную реакцию в лаборатории осуществил Э. Резерфорд (1919)

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + p$$

Ядерные реакции, подобно химическим, подразделяются на реакции замещения, присоединения, диссоциации, обратимые. Например, реакция замещеня

$$^{10}_{5}B + \alpha \rightarrow {}^{11}_{6}C + p$$

реакция присоединения

$$^{27}_{13}Al + n \rightarrow {}^{28}_{13}Al + \gamma$$

В процессе ядерных реакций образуются ядра, способные к самопроизвольному распаду. Явление самопроизвольного распада искусственно полученных ядер называют искусственной радиоактивностью. Искусственную радиоактивность открыли в 1933 г. французские ученые Ирэн и Фредерик Жолио-Кюри, осуществившие ядерную реакцию:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow n + {}^{30}_{15}P$$

Радиоизотоп фосфора-30 неустойчив и распадается с образованием устойчивого ядра кремния по уравнению реакции

$$^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + e^+$$

Искусственный синтез элементов. Открытие ядерных реакций и искусственной радиоактивности имело огромное значение для науки и техники. Появилась возможность искусственного синтеза элементов. Впервые неизвестный ранее элемент технеций был синтезирован в 1937 г. по уравнению реакции

$$^{98}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{99}_{43}Tc + n$$

---

* Для осуществления ядерных реакций требуется сообщить частицам энергию (порядка МэВ).

Позднее были синтезированы трансурановые элементы от элементов с порядковыми номерами 93—108. Наибольшие успехи в этой области был достигнуты учеными социалистических стран под руководством Г. Н. Флерова и американскими учеными под руководством Г. Сиборга.

В качестве примера приведем несколько реакций синтеза трансурановых элементов:

$$^{238}_{92}U + n \rightarrow {}^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + e^-$$
$$^{239}_{94}Pu + a \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + n$$
$$^{242}_{94}Pu + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{104}Ku + 4n$$

Использование радиоактивных изотопов. Радиоактивные изотопы нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они используются в приборах промышленного контроля, например для выявления дефектов в металлах и сплавах и определения уровня жидкости в закрытых емкостях. Ценным методом научного исследования стал метод меченых атомов. Метод заключается в том, что к исследуемому элементу добавляют в незначительном количестве радиоактивный изотоп, по излучению которого судят о поведении элемента в тех или иных процессах и о его содержании в объемах или на поверхности раздела веществ. В медицине радиоактивные изотопы используют для диагностики и лечения. С помощью радиоактивных изотопов определяют возраст углеродосодержащих материалов, горных пород Земли и космических тел.

Например, возраст углеродосодержащих материалов определяется с помощью радиоизотопа углерода-14, который образуется в верхних слоях атмосферы по реакции

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

Радиоактивный углерод усваивается растениями и затем животными. Он претерпевает радиоактивный β-распад

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

По содержанию радиоактивного углерода в отмерших организмах или растениях можно судить о возрасте углеродосодержащего вещества. Возраст минералов можно определить по отношению свинца-206, образующегося в результате радиоакивного распада урана -238 (см. рис. XV.1), к урану-238.

§ XV.3. ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Ядерное деление. В конце 30-х годов итальянским ученым Э. Ферми и немецким ученым О. Ганом было открыто деление ядер урана при облучении нейтронами, а советскими учеными Петржаком и Г. Флеровым — самопроизвольное деление ядер урана. Реакция деления урана сопровождается выделением громадного количества энергии. Например, при делении 1 кг урана по реакции

$$^{235}_{92}U + n \rightarrow {}^{91}_{36}Kr + {}^{142}_{56}Ba + 3n$$

выделяется энергия, эквивалентная энергии реакции горения 2 млн. кг угля.

Как видно из уравнения, в процессе реакции увеличивается число нейтронов, которые в свою очередь могут вызвать новые деления ядер, т. е. возникает цепная ядерная реакция — ядерный взрыв. Разветвленная ядерная реакция осуществляется в атомной бомбе.

Атомные реакторы. Число нейтронов, способных к продолжению ядерной реакции, можно регулировать введением в реакционный объем стержней, замедляющих или поглощающих нейтроны. При этом ядерная реакция становится управляемой и используется в атомных реакторах для получения электрической энергии на электростанциях (АЭС), электрической и тепловой энергии на атомных теплоцентралях, электрической и механической энергии на транспортных объектах (атомоходах).

Основным ядерным топливом в атомных реакторах служит уран-235, способный к ядерному делению при облучении нейтронами, имеющими определенную скорость движения. Обычно в атомных реакторах используется диоксид урана UO_2. Кроме того, в качестве ядерного топлива могут быть использованы плутоний-239 и уран-233.

В природном уране содержится 99,3% урана-238 и лишь 0,7 % урана-235. При таком соотношении изотопов цепная ядерная реакция не развивается. Для обеспечения протекания ядерной реакции природный уран обогащают ураном-235, примерно до 3 %. Так как содержание урана-235 в природе невелико, то при ускоренном развитии атомной энергетики природные запасы его могут быстро истощиться. Однако учеными открыты ядерные реакции, в результате которых выделяется энергия и вырабатывается новое ядерное топливо, например:

$$^{238}_{92}U + n \rightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

$$^{232}_{90}Th + n \rightarrow {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{92}U$$

Образующиеся в результате реакций плутоний-239 и уран-233 могут использоваться для получения атомной энергии.

Процесс воспроизводства ядерного горючего осуществляется в атомных реакторах — размножителях. На пути их создания встретились многие технические трудности, при решении которых значительно расширяются ресурсы ядерного сырья. В этом случае атомную энергию будут применять не только для выработки электрической энергии и для теплофикации, но и для получения тепловой энергии, необходимой для технологических нужд различных производств.

Атомная энергетика получает все более широкое применение, так как обеспечивает экономию органического топлива и соответственно снижает загрязнение окружающей среды, вызванное сжиганием природного органического топлива. Вместе с тем в процессе работы ядерных реакторов накапливается значительное

количество радиоактивных продуктов ядерных реакций. Поэтому очень важное значение имеет биологическая защита реакторов, регенерация и утилизация ценных продуктов реакций, удаление и захоронение радиоактивных отходов атомных реакторов.

Термоядерный синтез. Энергия может быть получена не только при делении тяжелых ядер, но и при слиянии легких ядер, при этом возникает дефект массы. За счет реакции слияния легких ядер выделяется энергия на Солнце. Реакция слияния легких ядер получила название ядерного синтеза. Некоторые реакции ядерного синтеза приведены ниже:

$$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + n, \qquad \Delta H^0 = -1{,}6 \cdot 10^{12} \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + n, \qquad \Delta H^0 = -3{,}1 \cdot 10^{11} \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$^{2}_{1}H + {}^{6}_{3}Li \rightarrow {}^{4}_{2}Li + {}^{1}_{1}H, \qquad \Delta H^0 = -4{,}8 \cdot 10^{11} \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

$$^{2}_{1}H + {}^{6}_{3}Li \rightarrow 2{}^{4}_{2}He, \qquad \Delta H^0 = -10{,}3 \cdot 10^{12} \text{ кДж/моль}. \quad (4)$$

Как видно, при протекании ядерного синтеза выделяется громадное количество энергии, которое в миллиарды и десятки миллиардов раз превышает количество энергии, выделяемое при горении органического топлива. Особенно энергетически выгодны реакции (1) и (4). Следует также отметить, что продукты ядерного синтеза, как правило, не радиоактивны.

Однако такие реакции могут осуществляться при очень высоких температурах, составляющих миллионы градусов, поэтому они называются термоядерными. Например, для реакции (1) необходима температура 40 млн. градусов. Для достижения таких высоких начальных температур требуется специальный источник энергии, например энергия мощных лазеров. Очень трудной является также задача ограничения реакции в пространстве. Если удастся преодолеть эти трудности, человечество получит практически неограниченный источник энергии.

§ XV.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К радиоактивным относятся все элементы после висмута, однако наибольший интерес представляют актиноиды — уран, торий и плутоний, которые нашли применение в ядерных реакторах или автономных источниках энергии.

Торий элемент с атомным номером 90, атомной массой 232,038. Содержание в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ масс. доли в % в основном в виде изотопа ^{232}Th ($t_{1/2} = 1{,}39 \cdot 10^{10}$ лет). Электронная структура $6d^2 7s^1 7p^1$, степень окисления +2, +3 и +4, последняя наиболее характерна.

Хотя стандартный электродный потенциал

$$Th \rightarrow Th^{4+} + 4e \qquad E^{\circ}_{298} = -1{,}90 \text{ В}$$

имеет отрицательное значение, однако на воздухе торий устойчив вследствие образования пассивных слоев. Порошкообразный торий пирофорен. Торий пассивируется под действием сильных

окислителей, таких, как концентрированная HNO_3. Медленно растворяется в разбавленных растворах HF, HNO_3 и H_2SO_4 и концентрированных растворах HCl и H_3PO_4. Реагирует с фтором и при нагревании с H_2, Cl_2, Br_2, S, P, N_2 и H_2S. Для получения тория и его соединений выщелачивают (кислотой или щелочью) торийсодержащие руды, отделяют сопутствующие металлы экстракционными методами. В результате переработки выделяют ThO_2, ThF_4 или $ThCl_4$. Металлический торий получают восстановлением ThO_2 кальцием или электролизом расплава ThF_4 и других галогенидов.

Торий является перспективным ядерным топливом для получения урана-233 по реакции

$$^{232}_{90}Th + n + \gamma \rightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta} ^{233}_{92}U$$

Уран — актиноид с атомным номером 92, атомной массой 238,029. Содержание в земной коре $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ масс. доли в % в основном в виде изотопа ^{238}U ($t_{1/2} = 4{,}51 \cdot 10^9$ лет). Электронная структура $5f^36d^17s^2$. В соответствии с электронной структурой имеет степень окисления от +2 до +6, наиболее характерная степень окисления +4. Равновесный электродный потенциал урана имеет отрицательное значение

$$U + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4e \qquad E^0_{298} = -1{,}4 \text{ В}.$$

На воздухе покрывается тонкой пленкой, не защищающей от коррозии. Порошкообразный уран пирофорен. Уран активно растворяется в растворах HCl и HNO_3, медленно — в растворах H_3PO_4, HF и H_2SO_4, устойчив в щелочах. На воздухе уран окисляется. Скорость окисления резко возрастает при температуре выше 150 °С. При окислении образуются оксиды UO, UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8 и UO_3. Наиболее устойчивы оксиды UO_2 и UO_3, причем UO_2 имеет основный, а UO_3 — амфотерный характер. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли уранила UO_2^{2+}.

К настоящему времени имеется несколько методов получения урана и его соединений. Ураносодержащие руды вскрывают растворами H_2SO_4 или Na_2CO_3, получая соли уранила, например UO_2SO_4, которые экстрагируют или удаляют методом ионного обмена. Полученные продукты превращаются в U_3O_8, который восстанавливается до UO_2, последний с помощью HF может быть переведен в UF_4. Металлический уран получают восстановлением UF_4 с помощью кальция или магния.

Плутоний — искусственный радиоактивный элемент. Известны 15 изотопов плутония от ^{232}Pu до ^{246}Pu. Наиболее важен для практики изотоп ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2{,}4 \cdot 10^4$ лет). Электронная структура $5f^66d^07s^2$. В соответствии с электронной структурой следует ожидать степеней окисления от +2 до +8, однако соединения со степенью окисления +8 неизвестны. Наиболее характерна степень окисления +4. Компактный плутоний медленно окисляется на воздухе, порошкообразный металл пирофорен. Медленно

взаимодействует с водой, растворяется в растворах HCl, $HClO_4$ и H_3PO_4, пассивируется концентрированными кислотами-окислителями: HNO_3 и H_2SO_4. При нагревании взаимодействует с галогенами, водородом, азотом и серой.

Плутоний получают в ядерных реакторах. Выделяют и очищают изотопы плутония в основном методами адсорбции и экстракции. Металлический плутоний можно получить восстановлением PuF_4 и $PuCl_4$ кальцием. Плутоний-239 служит топливом в атомных реакторах, а также для изготовления атомного оружия. Плутоний-238 ($t_{1/2} = 86{,}4$ года) применяют для изготовления автономных ядерных источников электрического тока. Плутоний сильно токсичен.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Расскажите о сходстве и различии свойств изотопов одного и того же элемента. Назовите области применения нескольких изотопов.
2. Как классифицируются естественные процессы радиоактивного распада. Поясните в чем заключается различие в процессах разных видов радиоактивного распада.
3. Рассчитайте период полураспада, если через 10 лет осталось 40 % от первоначального количества ядер. *Ответ:* 7,5 лет.
4. Рассчитайте период полураспада, если через 5 лет осталось 50 % от первоначального количества ядер. *Ответ:* 3,75 года.
5. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе расплава ThF_4.
6. Напишите уравнения реакций получения металлического урана.
7. Приведите уравнения реакций получения металлического урана из U_3O_8.
8. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии металлического плутония с HCl.

Глава XVI

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ, ЭЛЕКТРОНИКЕ И АВТОМАТИКЕ

§ XVI.1. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

В настоящее время человечество использует для своих нужд в основном химическую энергию ископаемого топлива. Химическая энергия превращается в электрическую на паротурбинных тепловых электростанциях и в механическую энергию в двигателях внутреннего сгорания, применяемых на транспорте. Однако указанные способы преобразования химической энергии не удовлетворяют требованиям современной техники по ряду причин. Тепловые электростанции и двигатели внутреннего сгорания дают большое число вредных выбросов, они в значительной мере ответственны за загрязнение воздушного бассейна Земли. Хотя запасы ископаемого топлива ограничены, однако при современных способах преобразования химической энергии топливо используется не эффективно: КПД двигателей внутреннего сго-

рания и электростанций составляет 15—40 %. Кроме того, паротурбинные установки и двигатели внутреннего сгорания не могут быть использованы во многих областях техники, например в системах, работающих в космосе и под водой, в портативных устройствах. Поэтому ведется разработка новых методов преобразования энергии.

Одним из наиболее перспективных является электрохимический способ преобразования химической энергии в электрическую, который осуществляется *в химических источниках тока*. К достоинствам последних относится высокий КПД, бесшумность, безвредность, возможность использования в космосе и под водой, в переносных устройствах, на транспорте и т. п. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Гальванические первичные элементы. Гальваническими первичными элементами* называют устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую. Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это источник тока одноразового действия, поэтому его еще называют первичным химическим источником тока. Гальванический элемент характеризуется ЭДС, напряжением, емкостью и энергией, которую он может отдать во внешнюю цепь. ЭДС элемента определяется термодинамическими функциями протекающих в нем процессов (см. § VII.2). Напряжение элемента U меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_э - I(r_1 + r_2) - \Delta E, \qquad \text{(XVI.1)}$$

где $E_э$ — ЭДС элемента; I — ток; r_1 и r_2 — сопротивление проводников первого и второго рода внутри элемента; ΔE — поляризация элемента, равная сумме катодной и анодной поляризаций

$$\Delta E = \Delta E_к + \Delta E_а.$$

В свою очередь катодная $\Delta E_к$ и анодная $\Delta E_а$ поляризации являются суммой концентрационной и электрохимической поляризаций анода и катода:

$$\Delta E_к = \Delta E_{конц.к} + \Delta E_{эл.к},$$
$$\Delta E_а = \Delta E_{конц.а} + \Delta E_{эл.а}.$$

Поляризация возрастает с увеличением плотности тока (см. § VII.5). Кроме того, при увеличении плотности тока растет омическое падение напряжения. Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. Кривая зависимо-

* Принцип работы гальванического (первичного) элемента был рассмотрен на примере элемента Даниэля — Якоби (см. § VII.2).

сти напряжения элемента от силы или плотности тока получила название вольт-амперной кривой элемента. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и растет концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Поэтому при разряде элемента напряжение его постепенно падает. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется разрядной кривой элемента. Чем меньше меняется напряжение при разряде элемента, тем больше возможностей его применения.

Емкость элемента — это количество электричества, которое источник тока отдает при разряде. Она определяется массой реагентов в элементе, их эквивалентом и степенью превращения. Если элемент разряжается при постоянном токе I, то емкость определяют по уравнению

$$C_I = I\tau, \tag{XVI.2}$$

а если элемент разряжается при постоянном внешнем сопротивлении R, то по уравнению

$$C_R = \int_0^\tau I\,d\tau = \frac{1}{R}\int_0^\tau U\,d\tau, \tag{XVI.3}$$

где C_I и C_R — емкость при постоянном токе или постоянном внешнем сопротивлении соответственно, А·ч; τ — время разряда элемента.

Если элемент разряжается при постоянном токе I, то энергию элемента определяют по уравнению

$$A_I = I\int_0^\tau U\,d\tau \approx IU_{ср}\tau, \tag{XVI.4}$$

и если элемент разряжается при постоянном внешнем сопротивлении R, то по уравнению

$$A_R = \frac{1}{R}\int_0^\tau U^2\,d\tau \approx \frac{U_{ср}^2\tau}{R}, \tag{XVI.5}$$

где A_I и A_R — энергия элемента, которую он отдает во внешнюю цепь, соответственно при постоянном токе I или постоянном внешнем сопротивлении R; $U_{ср}$ — среднее напряжение при разряде элемента.

Важной характеристикой элемента служит удельная энергия, т. е. энергия, отнесенная к единице массы или объема элемента. Так как при увеличении тока напряжение элемента падает, то энергия и удельная энергия элемента также падают. Более высокую удельную энергию можно получить в элементах с большим значением ЭДС, малой поляризацией, малыми значениями электрохимических эквивалентов и высокими степенями превращения реагентов. В качестве анодов обычно применяются электроды из цинка и магния, катодов — электроды из оксидов металлов

(марганца, меди, ртути, серебра) и хлоридов (меди и свинца) на графите, а также кислородный электрод.

Рассмотрим для примера работу сухого марганцово-цинкового элемента, широко применяемого для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов, карманных фонарей и др. Анодом в элементе служит цинковый электрод, катодом — электрод из смеси диоксида марганца с графитом, токоотводом служит графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала (загустители). Схема элемента

$$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2, C$$

На аноде происходит анодное окисление цинка, на катоде Mn(IV) восстанавливается до Mn(III). Суммарное уравнение токообразующей реакции:

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2MnOOH$$

Элемент имеет напряжение 1,2—1,6 В, удельную энергию 10—50 Вт·ч/кг. В элементах с такими же реагентами, но с щелочным электролитом (КОН) получают более высокую удельную энергию 20—80 Вт·ч/кг. Если требуется высокая сохранность в рабочем состоянии, постоянное напряжение и высокая удельная энергия на единицу объема, используют ртутно-цинковые элементы:

$$Zn \mid KOH \mid HgO, C$$

Напряжение элемента 1,0—1,3 В, удельная энергия 50—130 Вт××ч/кг. Элементы применяются в портативных радиоприемниках и передатчиках, слуховых аппаратах, кардиостимуляторах.

Напряжение элементов можно увеличить при использовании анодов, имеющих электроотрицательный потенциал (см. табл. VII.1), например магния. Однако такие аноды в водных растворах подвергаются коррозии с выделением водорода, что приводит к потере емкости элемента при хранении (саморазряд). Поэтому разработаны резервные элементы, которые приводятся в рабочее состояние (активируются) непосредственно перед началом их использования. Примером может служить медно-хлористо-магниевый элемент, в котором анодом служит магний, а окислителем — хлорид меди (I). Элемент хранится в сухом состоянии и перед использованием заливается водой. Напряжение элемента 1,3—1,1 В, удельная энергия 30—60 Вт·ч/кг.

Коррозию можно предотвратить применением неводных растворов электролитов, в которых устойчивы даже щелочные металлы. В последние годы разработаны элементы с литиевыми анодами, неводными растворами электролитов (в гетрагидрофуране, пропиленкарбонате и др.) и катодными материалами на основе оксида марганца, оксида или сульфида меди (II), фторуглерода $(CF)_n$ или диоксида серы. Такие элементы харак-

теризуются высокими разрядным напряжением (2,0—3,0 В) и удельной энергией (200—500 Вт·ч/кг).

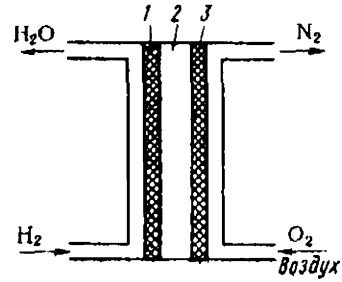


Рис. XVI.1. Схема кислородно-водородного топливного элемента

Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Если окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, то элемент может работать длительное время. Такие элементы называют топливными. В топливных элементах химическая энергия восстановителя (топлива) и окислителя, непрерывно и раздельно подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. Удельная энергия топливных элементов зачительно выше гальванических. В топливных элементах используют жидкие или газообразные восстановители (водород, гидразин, метанол, углеводороды) и окислители (кислород и пероксид водорода).

Рассмотрим работу топливного элемента (рис. XVI.1) на примере кислородно-водородной системы с щелочным электролитом. В таком элементе происходит превращение химической энергии реакции окисления водорода $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$ в электрическую энергию. Топливный элемент состоит из анода *1*, катода *3* и ионного проводника *2*. К аноду подводится топливо (восстановитель), в данном примере водород, к катоду — окислитель, обычно чистый кислород или кислород воздуха. Схема кислородно-водородного топливного элемента может быть записана в виде

$$H_2, M\,|KOH|\,M, O_2$$

где М — проводник 1-го рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода. На аноде элемента протекает реакция окисления водорода по уравнению

$$H_2 + 2OH^- - 2e^- = 2H_2O$$

На катоде восстанавливается кислород

$${}^1/_2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$$

Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Суммированием уравнений анодной и катодной реакций получаем уравнение токообразующей реакции: $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$. В результате протекания этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую.

Топливные элементы характеризуются ЭДС, напряжением, мощностью и КПД. ЭДС элемента можно рассчитать по уравнению (VII.3). Например, ЭДС кислородно-водородного топливного элемента при стандартных условиях равна

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0_{298}}{2F} = -\frac{-237\ \text{кДж/моль}}{2 \cdot 96{,}5\ \text{кДж/(В} \cdot \text{моль)}} = 1{,}23\ \text{В},$$

где ΔG^0_{298} — стандартная энергия Гиббса образования воды при 298 К.

Для большинства топливных элементов ЭДС составляет 1,0—1,5 В. Напряжение элементов можно рассчитать по уравнению (XVI.1). Оно возрастает при уменьшении поляризации электродов и омического сопротивления раствора электролита. Снижение поляризации топливного элемента достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов. Для уменьшения омического сопротивления элемента применяют электролиты с высокой электрической проводимостью.

Особую роль в топливных элементах играют электроды, поскольку они определяют электродную поляризацию и соответственно поляризацию элемента. Для увеличения поверхности обычно применяют пористые электроды, изготовленные из мелких порошков металла или угля.

В качестве катализаторов электродов топливных элементов используются металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт и активированный уголь. На этих электродах уже при 25—100 °С удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления таких видов топлива, как водород и гидразин N_2H_4, при относительно невысоких поляризациях. Топливные элементы, работающие при таких температурах, называют низкотемпературными. Ионными проводниками в них служат растворы КОН или H_3PO_4, а также ионообменные мембраны.

Однако природные виды топлива: нефть, природный газ и особенно уголь окисляются в низкотемпературных топливных элементах с очень малыми скоростями, т. е. практически не окисляются. Процесс электроокисления этих видов топлива значительно ускоряется в высокотемпературных топливных элементах, работающих при 500 °С и выше. В таких элементах, естественно, не могут применяться водные растворы электролитов, поэтому используются или расплавленные соли, или твердые ионные проводники — твердые электролиты, например смесь ZrO_2 и CaO. Основная проблема в разработке высокотемпературных элементов — это повышение срока их службы.

Обычно природные виды топлива предварительно обрабатывают для получения электрохимически активных веществ. Например, природный газ обрабатывают водяным паром (паровая конверсия) в присутствии катализаторов. В результате конверсии метана получают газы, содержащие водород, который затем направляется в топливный элемент:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

В отличие от гальванических топливные элементы не могут работать без вспомогательных устройств. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. При обеспечении непрерывной работы батареи топливных элементов необходимы устройства для подвода реагентов, отвода продуктов реакции и теплоты и др. Установка, состоящая из батарей топливных элементов, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода из элементов продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также преобразования тока и напряжения, получила название электрохимической энергоустановки. Уже созданы электрохимические энергоустановки мощностью от десятков ватт до тысяч киловатт. Электрохимические энергоустановки обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую и имеют более высокий КПД (примерно в 1,5—2,0 раза) по сравнению с тепловыми машинами. Кроме того, они меньше загрязняют окружающую среду. Наиболее разработаны кислородно-водородные энергоустановки, которые уже применяются на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе. Удельная энергия этих установок составляет 400—800 Вт·ч/кг, а КПД — 60—70 %.

Построены первые электрохимические электростанции мощностью до 5 МВт, работающие на природном топливе и предназначенные для выравнивания графика нагрузок в энергосетях.

Для широкого применения электрохимических энергоустановок необходимо снизить их стоимость и увеличить срок службы.

Аккумуляторы. Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая — снова в электрическую, называют аккумуляторами. В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую энергию. Процессы накопления химической энергии получили название заряда аккумуляторов, процессы превращения химической энергии в электрическую — разряда аккумулятора. При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разряде — как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно.

Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (анод и катод) и ионный проводник между ними. На аноде как при разряде, так и при заряде протекают реакции окисления, на катоде — реакции восстановления. Так как при разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, то разрядные характеристики его описываются уравнениями (XVI.1) — (XVI.5). Напряжение аккумулятора при разряде меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь. Емкость аккумулятора зависит от природы и количества реагентов (активных масс) и уменьшается при увеличении плотности тока из-за снижения степени использования активных масс. Емкость также может

падать при хранении из-за побочных реакций (саморазряда). Поскольку при заряде аккумулятор работает как электролизер, то его напряжение описывается уравнением для электролизера [см. уравнение (VII.21)]. Напряжение аккумулятора при заряде выше ЭДС и возрастает с увеличением плотности тока.

В процессе разряда и заряда изменяется состав активных масс аккумулятора и соответственно ЭДС и напряжение. Разрядное напряжение уменьшается, а зарядное напряжение возрастает во времени. Кривые изменения напряжения аккумулятора во времени называют разрядными и зарядными кривыми. В аккумуляторах могут применяться химические реакции, которые при заряде и разряде протекают обратимо с большими скоростями и малыми потерями на побочные процессы. Аккумулятор должен иметь высокую емкость, применяемые материалы должны быть доступными и недорогими.

В настоящее время наиболее распространенными являются свинцовые аккумуляторы, в которых в качестве электролита используется раствор H_2SO_4, поэтому они называются еще кислотными. Электроды кислотного аккумулятора представляют собой свинцовые решетки, погруженные в электролит H_2SO_4. Решетки вначале заполняются оксидом свинца, который при взаимодействии с H_2SO_4 превращается в $PbSO_4$. При работе аккумулятора на одном электроде (аноде) протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется от $+2$ до 0 и обратно:

$$\overset{+2}{Pb}SO_4 + 2e^- \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftharpoons}} Pb^0 + SO_4^{2-};\ E^0_{Pb/PbSO_4} = -0{,}36\ \text{В},$$

а на другом электроде (катоде) степень окисления свинца меняется от $+2$ до $+4$ и обратно:

$$\overset{+2}{Pb}SO_4 - 2e^- + 2H_2O \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftharpoons}} \overset{+4}{Pb}O_2 + SO_4^{2-} + 4H^+;\ E^0_{PbO_2/PbSO_4} = 1{,}68\ \text{В}.$$

Суммарная реакция в аккумуляторе

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftharpoons}} Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

ЭДС аккумулятора, равная разности потенциалов электродов, может быть рассчитана по уравнению

$$E_э = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{PbSO_4/Pb} = E^0_э + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^4_{H^+} a^2_{SO_4^{2-}}}{a^2_{H_2O}},$$

где $E^0_э = E^0_{PbO_2/PbSO_4} - E^0_{PbSO_4/Pb} = 1{,}68\ \text{В} - (-0{,}36)\ \text{В} = 2{,}04\ \text{В}$.

В результате заряда активная масса одного электрода превращается из $PbSO_4$ в Pb, а активная масса второго электрода из $PbSO_4$ превращается в PbO_2. Так как ЭДС аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты, которая при заряде аккумулятора возрастает, то растет и ЭДС аккумулятора. Можно было бы увеличить ЭДС аккумулятора путем заливки его концентрированной серной кислотой, однако при повышении концентрации

H_2SO_4 свыше 30 % уменьшается ее электрическая проводимость и растет растворимость свинца, поэтому оптимальными являются 32—39 %-ные растворы H_2SO_4 (пл. 1,24—1,30 г/см^3). Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, \qquad H_2O - 2e^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$$

В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

При разряде аккумулятора падает его ЭДС и напряжение. Первоначально напряжение изменяется относительно мало. Однако при напряжении ниже 1,7 В (пл. H_2SO_4 1,17 г/см^3) темп уменьшения напряжения возрастает. При этом на электродах образуется неактивная пленка $PbSO_4$ особой кристаллической структуры (происходит так называемое сульфатирование), которая изолирует активную массу электрода от электролита. Вследствие этого рекомендуется проводить разряд аккумулятора до напряжения не ниже 1,7 В.

Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами: высоким КПД (около 80 %), высокой ЭДС и относительно малым ее изменением при разряде, простотой и невысокой ценой. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия (20—30 Вт·ч/кг), саморазряд аккумулятора при хранении и малый срок службы (2—5 лет). Свинцовые аккумуляторы широко используют на электростанциях, телефонных узлах, на железных дорогах, подводных лодках, самолетах, автомобилях, электрокарах и других устройствах.

Промышленность выпускает также щелочные аккумуляторы. Наиболее распространенные из них никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод — соответственно кадмий или железо. Ионным проводником служит 20—23 %-ный раствор КОН. Суммарные реакции в наиболее простом виде можно записать уравнениями:

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2; \ E^0 = 1{,}45 \text{ В},$$

$$2NiOOH + Fe + 2H_2O \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2; \ E^0 = 1{,}48 \text{ В}.$$

Все реагенты, кроме воды, находятся в твердом состоянии, поэтому ЭДС аккумуляторов мало изменяется при заряде и разряде. Однако из-за поляризации и омических потерь напряжение аккумуляторов при заряде растет, а при разряде уменьшается. Активные массы аккумуляторов или помещаются в перфорированные коробки-ламели (ламельные аккумуляторы), или готовятся методом прессования и спекания (безламельные аккумуляторы).

К достоинствам никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет) и высокая механическая прочность, к недостаткам — невысокие КПД (60—65 %) и ЭДС. Никель-железные аккумуляторы дешевле никель-кадмиевых, но имеют несколько худшие показатели на единицу массы. Они применяются для питания электрокар, погрузчиков и рудничных электровозов. Никель-кадмиевые аккумуляторы используются для питания аппаратуры связи, радиоприемников, магнитофонов и различной электронной аппаратуры.

В последние годы разработаны никель-водородные аккумуляторы, в которых отрицательным электродом является водородный, аналогичный электроду топливного элемента. При заряде аккумулятора водород собирается в баллон, при разряде расходуется из этого баллона. Такие аккумуляторы имеют достаточно высокую удельную энергию (50—70 Вт·ч/кг).

Промышленность выпускает также щелочные серебряно-цинковые аккумуляторы, у которых окислителем служит оксид серебра, а восстановителем — цинк. Удельная энергия этого аккумулятора относительно велика (60—100 Вт·ч/кг); однако он дорог и имеет малый срок службы, поэтому применяется ограниченно.

Проводятся исследования по совершенствованию существующих и созданию новых аккумуляторов. Это в значительной степени обусловлено необходимостью создания электромобилей, не дающих вредных выбросов в окружающую среду. В настоящее время в Советском Союзе и других странах уже создано несколько моделей электромобилей со свинцовыми аккумуляторами. Однако эти электромобили имеют малый пробег между зарядами аккумулятора (до 60 км) из-за невысокого значения его удельной энергии. Такие электромобили могут использоваться, если пробег за день невелик (грузовые фургоны, машины коммунального хозяйства). Необходимо создать недорогой аккумулятор, удельная энергия которого значительно превышала бы удельную энергию свинцового аккумулятора.

Разработаны никель-цинковые аккумуляторы, в которых отрицательным электродом служит цинк, а положительным электродом — гидроксид никеля. Удельная энергия около 50 Вт·ч/кг, что обеспечивает пробег электромобиля без заряда 100—150 км. Ведется разработка серно-натриевого аккумулятора с твердым электролитом. Отрицательным электродом служит натрий, положительным — сера в смеси с графитом, электролитом — соединение $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, обладающее ионной (по Na^+) проводимостью. Удельная энергия аккумулятора достигает 100—200 Вт·ч/кг.

§ XVI.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ (ХЕМОТРОНЫ)

Электрохимическими преобразователями, или хемотронами, называют приборы и отдельные элементы устройств, принцип действия которых основан на законах электрохимии. Электрохимические системы такого рода выполняют роль диодов, датчиков, интеграторов, запоминающих устройств и соответственно выполняют функции выпрямления, усиления и генерирования электрических сигналов, измерения неэлектрических величин и др. В хемотронах происходят процессы преобразования электрической энергии в химическую, а также механической энергии в электрическую и др. В отличие от электронных устройств (ламповых и полупроводниковых), в которых перенос электричества осуществляется электронами, в электрохимических преобразователях заряды переносятся ионами. Согласно закону Фарадея, количество вещества, претерпевшего изменение на электроде, пропорционально количеству прошедшего электричества. Поэтому измеряя тем или иным способом количественное изменение вещества, можно определить количество электричества, т. е. интегрировать электрические сигналы. Для этого электрохимическая реакция должна быть: а) обратимой, т. е. реакция на аноде должна быть обратной реакции на катоде. Например, на аноде $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$; на катоде $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$; б) реакция должна быть единственной, иначе точное интегрирование тока затруднено; в) электролиты и электроды должны быть устойчивыми во времени; г) реакции на электродах должны протекать с достаточно высокими скоростями. Таким требованиям могут удовлетворять некоторые электрохимические реакции, характеризующиеся потенциалами, лежащими между потенциалами водородного и кислородного электродов (см. рис. VII.4). При отсутствии в системе газообразных водорода и кислорода и при малой электрохимической поляризации электродов на них будут протекать лишь основные реакции. Системой, удовлетворяющей указанным требованиям, может быть $I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$; $E^0 = 0{,}53$ В. Потенциал ее положительнее потенциала водородного электрода и при $pH < 11$ отрицательнее потенциала кислородного электрода, поэтому в водных растворах в присутствии иода и ионов I^- кислород и водород выделяться не будут. Эта реакция в прямом и обратном направлениях протекает с небольшой электрохимической поляризацией, следовательно, на электродах можно получить высокие скорости при малой затрате энергии. Аналогичными свойствами обладают некоторые другие системы, например:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu;\ E^0 = 0{,}34\ В,$$
$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-};\ E^0 = 0{,}36\ В.$$

Рассмотрим принцип устройства и работу счетчика (интегратора) количества электричества, в котором используется реак-



Рис. XVI.2. Схема хемотронного интегратора

ция системы иод — иодид. Счетчик (интегратор) предназначен для определения количества прошедшего электричества и представляет собой закрытую ячейку (рис. XVI.2), состоящую из платиновых анода и катода и раствора электролита между ними. В качестве электролита используется водный раствор $KI + I_2$. Катодное пространство отделяется от анодного пористой диафрагмой, затрудняющей перемешивание растворов. При пропускании тока через ячейку на электродах протекают электрохимические реакции по уравнениям:

$$\text{на катоде } (-)\ I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$
$$\text{на аноде } (+)\ 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$$

В результате этого увеличивается концентрация иода в анодном пространстве и ионов I^- в катодном. По изменению концентрации веществ можно определить количество прошедшего электричества. Изменение концентрации иода и ионов I^- можно определять различными способами. Чаще используются фотоколориметрический способ и способ измерения ЭДС. Первый способ основан на измерении интенсивности окраски раствора в одном из отделений ячейки с помощью фотоколориметра (иод — окрашенное вещество, KI не имеет окраски). Измеряя разность потенциалов в анодном и катодном отделениях ячейки, по уравнению Нернста можно рассчитать изменение активностей иода и ионов I^-. При необходимости систему можно регенерировать пропусканием тока в обратном направлении при переключении полюсов ячейки. В качестве интегратора может служить также электролизная ячейка, в которой на аноде происходит окисление меди: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$, а на катоде — восстановление ионов меди: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Ионным проводником служит раствор $CuSO_4$. Для повышения электрической проводимости раствора к нему добавляют H_2SO_4. Количество прошедшего электричества можно определить по изменению массы медного катода. Такие электрохимические ячейки, называемые кулонометрами, применяются для определения количества прошедшего электричества.

Интеграторы могут использоваться также в качестве счетчиков времени. На рис. XVI.3 представлен счетчик времени, который состоит из двух ртутных электродов и раствора электролита между ними. При протекании тока один электрод *3* растворяется, на другом электроде *1* выделяется металлическая ртуть, поэтому происходит перемещение границы электродов и пузырька раствора электролита *2* между ними. Последний и указывает время, прошедшее после начала включения интегратора.

Электрохимические ячейки, в которых происходит анодное растворение меди и катодное восстановление ионов Cu^{2+}, ис-

пользуют также в качестве управляемых сопротивлений. Собственно управляемым сопротивлением служит слой меди, являющийся катодом или анодом в электролитической ячейке, содержащей раствор $CuSO_4$ и H_2SO_4 (рис. XVI.4). Если управляемое сопротивление служит анодом, происходит окисление меди по уравнению $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$. Толщина слоя меди уменьшается и сопротивление слоя меди растет.

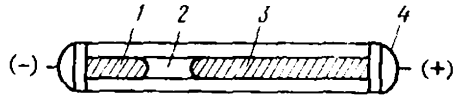


Рис. XVI.3. Схема счетчика времени: *1* катод; *2* раствор электролита; *3* анод; *4* корпус

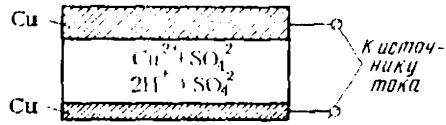


Рис. XVI.4. Схема хемотронного управляемого сопротивления

Если управляемое сопротивление подключается к отрицательному полюсу внешнего источника тока, происходит разряд ионов Cu^{2+}:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Толщина слоя меди растет, и сопротивление слоя меди падает. Таким образом, слой меди (управляемое сопротивление) выполняет две функции. Как управляемое сопротивление, слой меди включается в электрическую схему, чаще всего в цепь переменного тока. Изменение сопротивления осуществляется пропусканием постоянного тока от другого источника через пленку меди. Одновременно слой меди является электродом электролизной ячейки. Управляемое сопротивление может быть также ячейкой памяти (мемистором), в которой хранится информация (количество прошедшего электричества).

При создании электрохимических преобразователей используют также законы кинетики электрохимических реакций. Согласно уравнению (VII.19), максимальная скорость реакции (предельная плотность тока $i_{пр}$) растет с увеличением концентрации реагентов в объеме раствора C_V и уменьшением толщины диффузионного слоя δ:

$$i_{пр} = nFDC_V/\delta. \qquad \text{(XVI.6)}$$

Соответственно максимальный (предельный) ток пропорционален произведению плотности тока на поверхность электрода S:

$$I_{пр} = i_{пр}S = nFDC_VS/\delta. \qquad \text{(XVI.7)}$$

Изменяя поверхность электрода и концентрацию реагента, можно изменить ток, протекающий через ячейку.

На основе использования законов электрохимической кинетики созданы хемотронные диоды (выпрямители), датчики давления и скорости и др. Хемотронные диоды используют в низкочастотных цепях со слабыми сигналами при напряжениях ниже 0,3 В. Диод (рис. XVI.5) представляет собой закрытую ячейку,

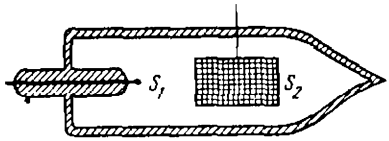


Рис. XVI.5. Схема хемотронного диода

заполненную раствором иодида калия и иода ($KI + I_2$), причем концентрация иодида калия значительно больше, чем концентрация иода ($C_{KI}/C_{I_2} = 50$ и выше). В ячейке имеются два платиновых электрода: один — точечный с площадью поверхности S_1, второй — с площадью поверхности S_2, причем S_2 в 10^3—10^4 раз больше S_1. Такая ячейка вводится в цепь переменного тока низкой частоты под напряжением 0,3 В и ниже.

Можно легко подсчитать по уравнению (XVI.7), что ток на точечном электроде всегда меньше тока на большом электроде, так как поверхность большого электрода на три-четыре порядка больше поверхности малого электрода, а разница в концентрациях иона I^- и иода оставляет около двух порядков. Следовательно, и ток, проходящий через ячейку, будет определяться точечным электродом. Когда точечный электрод является анодом, на нем разряжаются ионы I^-: $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$. Предельный ток на этом электроде и соответственно ток, протекающий через ячейку (назовем его прямым током $\vec{I}$), равны [см. уравнение (XVI.7)]:

$$\vec{I} = nFD_I C_{I^-} S_1/\delta.$$

При переключении полюсов, когда точечный электрод становится катодом, на нем разряжаются молекулы иода: $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$. Предельный ток на электроде и соответственно ток в ячейке (назовем его обратным током $\overleftarrow{I}$) равны

$$\overleftarrow{I} = nFD_{I_2} C_{I_2} S_1/\delta.$$

Так как коэффициенты диффузии веществ мало отличаются друг от друга, то можно в первом приближении принять, что $D_{I^-} \simeq D_{I_2}$, тогда получим соответствующие значения прямого и обратного токов ячейки

$$\vec{I}/\overleftarrow{I} = C_{I^-}/C_{I_2}.$$

Так как $C_{I^-} \gg C_{I_2}$, то прямой ток ячейки значительно выше обратного тока. Таким образом, ток проходит в основном в прямом направлении, т. е. происходит его выпрямление и ячейка работает как диод. Уменьшая концентрацию I_2, можно снизить обратный ток до необходимых пределов.

Кроме рассмотренных созданы другие электрохимические преобразователи: мемисторы, датчики давления и вибрации, модуляторы света и др. Хемотроны обладают определенными достоинствами, открывающими перспективу их широкого применения в радиоэлектронных и кибернетических схемах. Достоинством хемотронных устройств является их простота, высокая чувствительность, малое потребление энергии, малые цена и размеры. К недостаткам хемотронов относятся невозможность

работы с ними на токах высокой частоты, при напряжениях выше 1 В, а также их инерционность.

Хемотроны применяют в качестве датчиков механических и акустических величин, выпрямителей, реле времени, запоминающих, интегрирующих и других элементов информационно-вычислительных комплексов и для других целей.

§ XVI.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АНОДНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические способы обработки, при которых производится электроокисление металлических изделий: электрохимическая размерная обработка, электрохимическое полирование и анодирование.

Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Анодная обработка изделий для придания им требуемой формы получила название электрохимической обработки металлов (ЭХОМ). Этот способ обработки металлов во многих случаях имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически или вообще не могут быть обработаны, или обрабатываются с большим трудом (например, очень твердые металлы и сплавы). Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла. К недостаткам ЭХОМ относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяется для обработки обычных металлов, сплавов и изделий простой конфигурации. Как и при обычном электролизе с растворимыми анодами, при ЭХОМ происходит анодное растворение металла: $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$. На катоде, который при электрохимической обработке называют инструментом, обычно выделяется водород: $2H^+ + 2e^- = H_2$.

Особенностью ЭХОМ по сравнению с другими методами электролиза является высокая скорость растворения металлов. Плотность тока при электрохимической обработке металлов в сотни и тысячи раз выше плотности тока других электрохимических процессов. Для обеспечения высоких скоростей процесса (высоких плотностей тока) при относительно невысоких напряжениях необходимо снизить омическое падение напряжения и поляризацию электродов. Омическое падение напряжения уменьшается снижением зазора между электродами (до 0,1 мм) и использованием раствора электролита с высокой электрической проводимостью.

К особенности анодных процессов относится пассивность металлов, при которой резко падает скорость анодного растворения металла, несмотря на увеличение анодной поляризации. Как видно из рис. XVI.6, при увеличении анодной поляризации растет плотность анодного тока. При некоторой поляризации, равной $\Delta E_п$, потенциал анода становится равным потенциалу

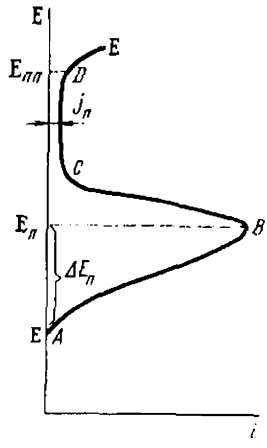


Рис. XVI.6. Поляризационная кривая металлического анода при пассивации металла

пассивации $E_п$, после этого анодный ток начинает резко уменьшаться до минимального значения $i_п$. Скорость анодного процесса начинает снова возрастать лишь после достижения потенциала $E_{пп}$, при котором начинается новый процесс, например выделение кислорода. Всю анодную кривую можно разделить на несколько областей. В области *AB* происходит активное растворение металла, в области *BC* — пассивация металла и падение скорости процесса, в области *CD* — пассивное состояние металла, при котором скорость анодного растворения очень мала, и в области *DE* протекает новый анодный процесс. Причиной пассивности металлов является адсорбция кислорода, образование оксидных пленок на поверхности металла или действие обоих факторов. Из-за наличия адсорбированного кислорода или оксидной пленки растворение металла тормозится.

Для предотвращения пассивации металла процесс необходимо вести в активной области, т. е. снижать анодную поляризацию. Существенную роль при электрохимической обработке металлов играет концентрационная поляризация, так как при высоких скоростях растворения металла и малом расстоянии между электродами может происходить быстрое изменение концентрации продуктов реакции в межэлектродном пространстве. Для снижения концентрационной поляризации и предотвращения пассивации анода необходимо принудительно с высокой скоростью выводить продукты анодного растворения металла из зазора между анодом и катодом.

Схема электрохимической обработки металла представлена на рис. XVI.7. Обрабатываемое изделие служит анодом и растворяется при прохождении тока. К отрицательному полюсу источника тока подключается катод (инструмент), обычно изготавливаемый из стали. На катоде выделяется водород. Между электродами сохраняется небольшой зазор, по мере растворения анода передвигают катод, чтобы сохранить малое расстояние между анодом и катодом. В зазор между электродами подается под давлением раствор электролита, в данной установке через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного пространства продукты анодного растворения и газообразные продукты катодной реакции. Последние затем удаляются в атмосферу, а продукты растворения тем или иным способом выводятся из раствора электролита. В качестве растворов электролитов для обработки сталей и многих цветных металлов (никель, медь, кобальт, титан) и их сплавов применяется раствор NaCl; для обработки алюминия, цинка, олова и

их сплавов — раствор $NaNO_3$, для обработки молибдена и вольфрама — раствор NaOH.

В настоящее время ЭХОМ используется для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента.

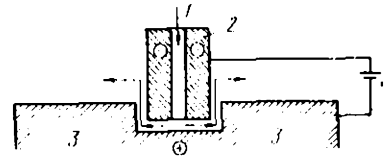


Рис. XVI.7. Схема электрохимической обработки металла:
1 раствор электролита; *2* катод (инструмент); *3* анод (изделие)

Электрохимическое полирование представляет собой анодную обработку металла для создания ровной и блестящей поверхности. Изделие, имеющее микро- и макронеровности, является анодом электролизера. Катодом служит металл, химически не растворимый в растворе электролита. В качестве растворов электролитов используют растворы фосфорной, хромовой, серной, уксусной, плавиковой кислот и др. В процессе электрополировки происходит анодное растворение металла на макро- и микровыступах, в результате чего поверхность становится гладкой и блестящей. На катоде выделяется водород. Механизм электрополировки окончательно не выяснен. Эффект электрополирования обычно связывается с действием вязкой пленки, образующейся в прианодном слое, затрудняющем растворение металла в углублениях по сравнению с растворением на выступах, а также поочередным пассивированием и активированием металла.

По сравнению с механической полировкой электрополировка менее трудоемка, лучше поддается автоматизации, позволяет обрабатывать металлы, которые трудно полировать механически. Кроме того, при электрополировке не происходит искажения структуры металла. Электрополировка широко используется для изучения структуры металлов и сплавов, а также в промышленности для обработки нержавеющей и углеродистой сталей, никеля, алюминия, меди и ее сплавов.

Анодное оксидирование (анодирование) широко применяется для обработки алюминия. Алюминиевое изделие играет роль анода электролизера. Электролитом служит раствор серной, хромовой, борной или щавелевой кислот, катодом может быть металл, не взаимодействующий с раствором электролита, например свинец. На катоде выделяется водород, на аноде происходит образование оксида алюминия Al_2O_3. Суммарный процесс на аноде можно представить следующим уравнением:

$$2Al + 3H_2O - 6e = Al_2O_3 + 6H^+$$

Механизм реакции имеет сложный характер. Электродная реакция протекает в несколько стадий. Наряду с образованием оксида происходит его частичное растворение в кислоте:

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$$

В результате пленка становится пористой, через поры пленки проникают ионы и процесс роста пленки продолжается. Полученная пленка Al_2O_3 имеет ценные свойства. Она весьма пориста, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности. Красители также могут придать поверхности разнообразную окраску, что используется при декоративной обработке алюминия.

Оксидная пленка весьма тверда, поэтому после анодирования *повышается износостойкость металла*. Пленка Al_2O_3 имеет высокое электросопротивление. Так, на алюминии высокой чистоты удается получить пленки с удельным электросопротивлением 10^{14} Ом·см. Поэтому оксидирование используется для получения изолирующих слоев на алюминиевых лентах, применяемых в конденсаторах.

Кроме алюминия производят также электрохимическое оксидирование магния и меди.

§ XVI.4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Гальваническими называются металлические покрытия, наносимые на поверхность какого-либо изделия методом электролиза. Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1—100 мкм.

Гальванические покрытия широко применяются во многих областях техники и имеют различные назначения: а) защита от коррозии: цинкование, кадмирование, лужение и др.; б) защита от коррозии и придание красивого внешнего вида (защитно-декоративные): никелирование, хромирование, серебрение и золочение; в) повышение электрической проводимости: меднение, серебрение, золочение; г) повышение твердости и износостойкости: хромирование, родирование, палладирование; д) получение магнитных пленок: осаждение сплавов никель — кобальт и железо — никель; е) улучшение отражательной способности поверхности: серебрение, родирование, палладирование, хромирование; ж) улучшение способности к пайке: лужение, осаждение сплава олово — свинец; з) уменьшение коэффициента трения: свинцевание, хромирование, осаждение сплавов олово — свинец, индий — свинец и др.

Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом гальванической ванной. Электролизер имеет два электрода и раствор электролита. Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. На катоде идет процесс восстановления находящихся в растворе электролита ионов металла (*электроосаждение металла*): $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$. *Анодом обычно* служит такой же металл, что и металл покрытия. Процесс на аноде противоположен процессу на катоде: $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$.

Электролиз с растворимым анодом имеет большие достоинства, так как равновесные потенциалы анода и катода одинаковы и напряжение электролизера является лишь суммой поляризации и омических потерь. Кроме того, содержание ионов металла в растворе остается постоянным, так как расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с анода.

Однако иногда применение растворимых анодов невозможно, например при хромировании, так как металлический хром очень быстро растворяется химически и раствор пересыщается солями хрома (VI). Поэтому ведут электролиз с нерастворимыми анодами, и на аноде выделяется кислород.

В состав растворов для получения гальванических покрытий кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводятся добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора, например серная кислота, сульфат натрия; активирующие анодный процесс, например хлорид натрия, а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки). Кроме того, введение некоторых добавок, называемых блескообразователями, позволяет получить на катоде металлические покрытия, не требующие механической или электрохимической полировки.

Если обрабатываемое изделие имеет сложную форму, то возникает сложная задача обеспечения равномерного осаждения металла по всей поверхности изделия, так как плотность тока на выступах, расположенных ближе к аноду, соответственно и толщина осадка металла на выступах будут больше, чем в углублениях. Для более равномерного осаждения металла используют несколько способов, в том числе повышение катодной поляризации. Так как поляризация возрастает с увеличением плотности тока, то ее величина на выступающих участках будет выше, чем в углублениях. Это вызывает перераспределение тока и соответственно толщины осадка в сторону большей равномерности. Катодную поляризацию повышают, добавляя в раствор комплексные соединения, поверхностно-активные вещества.

Для обеспечения прочного сцепления металла-покрытия с основным металлом необходимо перед нанесением покрытия удалить с поверхности основного металла загрязнения и оксиды. Это достигается обезжириванием поверхностей в органических растворителях или щелочах, травлением их в растворах кислот и тщательной промывкой в воде.

Никелирование проводят в растворах, содержащих сульфат никеля, борную кислоту и хлорид натрия. Борная кислота обеспечивает сохранение pH раствора в пределах 4,5—5,5. В растворах с более высоким значением pH выпадает гидроксид никеля и ухудшается качество покрытия. В более кислых растворах ($pH < 4$) растет доля тока, идущая на выделение водорода на катоде, и соответственно снижается выход никеля по току. Хлорид натрия необходим для предотвращения пассивации никелевых анодов. Ионы Cl^- адсорбируются на поверхности никеля и предупреждают образование оксидных слоев. Кроме того,

в растворы никелирования нередко вводят блескообразователь, например кумарин и *n*-толуолсульфамид.

Меднение изделий осуществляется в сернокислотных или цианистых растворах. Первые кроме сульфата меди содержат серную кислоту, необходимую для повышения электрической проводимости раствора и предотвращения гидролиза соли меди. Достоинством меднения в сернокислотном растворе является высокая скорость процесса, поэтому такие растворы применяются в случае необходимости получения толстых покрытий. Однако потенциал меди в этих растворах положительнее потенциала железа ($E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{Fe^{2+}/Fe}$), поэтому при погружении стальных изделий в раствор происходит контактное вытеснение меди с образованием рыхлого осадка металла:

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

Для меднения стальных изделий необходим подслой меди, осажденный из цианистых растворов, в которых медь находится в основном в виде комплексных ионов $[Cu(CN)_3]^{2-}$.

Константа нестойкости комплексного иона меди очень мала ($K_{нест} = 2{,}6 \cdot 10^{-29}$), соответственно очень мала и концентрация «свободных» ионов меди Cu^+. Электродный потенциал меди в цианистом растворе становится отрицательнее потенциала железа ($E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} < E_{Fe^{2+}/Fe}$), и контактное вытеснение меди из раствора не происходит, поэтому в таком растворе можно проводить меднение стальных изделий. Кроме того, электроосаждение меди из комплексных ионов протекает с высокой поляризацией, что обеспечивает равномерное распределение металла по поверхности изделия сложной формы. В первом приближении процесс у катода можно представить уравнениями:

$$[Cu(CN)_3]^{2-} \rightarrow [Cu(CN)_2]^- + CN$$
$$[Cu(CN)_2]^- \rightarrow [Cu(CN)] + CN$$
$$[Cu(CN)] + e \rightarrow Cu + CN$$

Цианистые растворы очень токсичны.

Цинкование проводят в основном в сульфатном или цианистом растворах. Сульфатный электролит содержит кроме сульфата цинка сульфат натрия, сульфат алюминия (буферная добавка), блескообразователь (декстрин и др.). В цианистом растворе цинк находится в виде комплексного иона $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Из такого раствора удается осадить на катоде гладкие мелкокристаллические покрытия, равномерно распределенные по поверхности изделия.

Хромирование проводят из раствора, содержащего оксид хрома CrO_3 и серную кислоту (соотношение по массе примерно 100:1). Выход по току хрома на катоде составляет 10—20 %, остальная доля электричества расходуется на выделение водорода.

Анодом служит листовой свинец, устойчивый в растворе хромирования. Хромовые покрытия отличаются высокой твердостью,

износостойкостью и красивым внешним видом, поэтому, несмотря на сложность процесса хромирования, он широко применяется в различных областях техники.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте ЭДС элемента

$$Cu\,|CuSO_4\,\|\,CdSO_4\,|Cd$$

при 298 К и активностях ионов Cu^{2+} и Cd^{2+}, равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л. Определите теоретически возможное количество электричества и энергии, которые можно получить в элементе, если масса кадмия 11,2 г, а ионов меди 6,35 г. Определите удельную энергию на единицу массы окислителя и восстановителя.

Р е ш е н и е. В элементе протекает токообразующая реакция

$$Cd + Cu^{2+} = Cd^{2+} + Cu$$

ЭДС этого элемента при 298 К определяется по уравнению

$$E_э = E^0_э + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cd^{2+}}}.$$

Стандартная ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов электродов

$$E^0_э = \mathbf{E}^0_{Cu^{2+}/Cu} - \mathbf{E}^0_{Cd^{2+}/Cd} = 0{,}74\ \text{В}.$$

Соответственно ЭДС элемента равна

$$E_э = 0{,}74 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}74 - 0{,}03 = 0{,}71\ \text{В}.$$

Теоретически возможное количество электричества q, которое можно получить в элементе, определяется законом Фарадея:

$$q = \frac{m \cdot 96\,500}{M_э},$$

где m — масса вещества, испытавшая превращение на электроде; $M_э$ — масса 1 моль эквивалентов этого вещества. Масса 1 моль эквивалентов кадмия равна 112,4/2 = 56,2 г, меди — 63,546/2 = 31,773 г. Отношения массы кадмия и меди к массе эквивалентов в данном случае равны

$$m_{Cd}/M_{э,Cd} = 0{,}2;\quad m_{Cu^{2+}}/M_{э,Cu^{2+}} = 0{,}2,$$

тогда $q = 0{,}2 \cdot 96\,500 = 19\,300$ А·с $(0{,}2F)$.

Теоретическое количество энергии A, которое можно получить в элементе, равно произведению количества электричества на ЭДС:

$$A = qE_э = 19\,300 \cdot 0{,}71 = 13\,703\ \text{Вт·с} = 13{,}703\ \text{кДж}.$$

Удельная энергия (A_m) на единицу массы окислителя и восстановителя равна

$$A_m = A/(m_{ок} + m_в).$$

В данном случае $A_m = 13{,}703\ \text{кДж}/(11{,}2\ \text{г} + 6{,}35\ \text{г}) = 0{,}78$ кДж/г.

Ответ: $E^0_э = 0{,}71$ В; $q = 19\,300$ А·с; $A = 13{,}7$ кДж; $A_m = 0{,}78$ кДж/г.

Пример 2. Рассчитайте толщину никелевого покрытия на изделии и изменение толщины никелевого анода при электрохимическом никелировании в течение 1 ч, если плотность тока составляет на катоде 100 А/м^2 и на аноде 50 А/м^2, а выход по току на катоде равен 0,8, на аноде — 0,9. Плотность никеля 8,9 г/см^3.

Р е ш е н и е. Количество электричества, прошедшее через единицу поверхности электродов q_S, равно: на катоде 100 А·ч/м^2, на аноде — 50 А·ч/м^2. По закону Фарадея на единицу поверхности катода выделилось никеля

$$m_{Ni,к} = q_S M_{э,Ni}\eta_{Ni}/26{,}8,$$

где $M_{э,Ni}$ — масса 1 моль эквивалентов никеля — 58,71/2 = 29,35 г; η_{Ni} — выход по току никеля; 26,8 — число Фарадея, А·ч;

$$m_{Ni,к} = 100 \cdot 29{,}35 \cdot 0{,}8/26{,}8 = 95 \text{ г/м}^2.$$

С единицы поверхности анода растворилось никеля

$$m_{Ni,а} = 50 \cdot 29{,}35 \cdot 0{,}9/26{,}8 = 50 \text{ г/м}^2.$$

Толщина покрытия на катоде равна

$$l_{Ni,к} = m_{Ni,к}/d_{Ni} = 95/(8{,}9 \cdot 10^{6}) = 1{,}07 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 10{,}7 \text{ мкм}.$$

Изменение толщины никелевого анода равно

$$l_{Ni,а} = m_{Ni,к}/d_{Ni} = 50/(8{,}9 \cdot 10^{-6}) = 5{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5{,}6 \text{ мкм}.$$

Ответ: 10,7 и 5,6 мкм.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте ЭДС элемента

$$Cu|CuSO_4||ZnSO_4|Zn$$

при 298 К и активностях ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}, равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л. Определите теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы окислителя и восстановителя, которые можно получить в элементе, если масса цинка равна 6,54 г, а масса ионов меди — 6,355 г. *Ответ*: 1,0713 В; 19300 А·с; 20,65 кДж и 1,6 кДж/г.

2. Рассчитайте ЭДС элемента

$$Cu|CuSO_4||ZnSO_4|Zn$$

при 298 К и активностях ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}, равных соответственно 0,01 и 0,1 моль/л. Какие теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы окислителя и восстановителя можно получить в элементе, если масса цинка равна 6,51 г, а масса ионов меди — 6,355 г? *Ответ*: 1,13 В; 19300 А·с; 21,81 кДж и 1,69 кДж/г.

3. Определите ЭДС элемента

$$Cu|CuSO_4||ZnSO_4|Zn$$

при 298 К и активностях ионов Cu^{2+} и Zn^{2+}, равных 0,1 моль/л. Рассчитайте теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы окислителя и восстановителя, которое можно получить в элементе, если масса цинка равна 6,54 г, а масса ионов меди — 6,355 г. *Ответ*: 1,1 В; 19300 А·с; 21,23 кДж и 1,66 кДж/г.

4. Рассчитайте ЭДС водородно-кислородного топливного элемента при 298 К и относительных парциальных давлениях водорода и кислорода $p_{O_2} = p_{H_2} = 10$. Определите теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы водорода и кислорода, которое можно получить в этом элементе, если масса кислорода равна 32 г, а водорода — 4 г. *Ответ*: 1,275 В; 4*F*; 492,15 кДж и 13,75 кДж/г.

5. Определите ЭДС водородно-кислородного топливного элемента при 298 К и относительных парциальных давлениях водорода и кислорода $p_{O_2} = p_{H_2} = 1{,}0$. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы водорода и кислорода, которые можно получить в этом элементе, если масса водорода равна 1 г, а кислорода — 8 г. *Ответ*: 1,23 В; 1*F*; 118,69 кДж и 13,2 кДж/г.

6. Определите ЭДС водородно-кислородного топливного элемента при 298 К и относительных парциальных давлениях водорода и кислорода, равных p_{O_2} / p_{H_2} = 10. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы водорода и кислорода, которые можно получить в элементе, если масса водорода равна 1 г, а кислорода — 8 г. *Ответ*: 1,275 В; 1*F*; 123,04 кДж и 13,6 кДж/г.

7. Определите ЭДС водородно-кислородного топливного элемента при 298 К

и относительных парциальных давлениях водорода и кислорода $\tilde{p}_{O_2} = 10^{-2}$, $p_{H_2} = 10$. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы кислорода, которые можно получить в этом элементе, если масса водорода равна 2 г, а кислорода 16 г. *Ответ*: 1,23 В; $2F$; 237,38 кДж и 13,18 кДж/г.

8. Определите ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К и активностях ионов H^+, SO_4^{2-} и молекул воды, равных 1. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы свинца и диоксида свинца, если масса свинца равна 207,2 г, а диоксида свинца 239,2 г. *Ответ*: 2,04 В; $2F$; 393,72 кДж и 0,88 кДж/г.

9. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии на единицу массы свинца и диоксида свинца, которые можно получить в свинцовом аккумуляторе, если $T = 298$ К, условия стандартные и масса свинца равна 20,72 г, диоксида свинца 23,92 г. *Ответ*: $0{,}2F$; 39,37 кДж и 0,88 кДж/г.

10. Рассчитайте теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы свинца и диоксида свинца, которые можно получить в свинцовом аккумуляторе, если $T = 298$ К, условия стандартные и масса свинца равна 103,6 г, а диоксида свинца 119,6 г. *Ответ*: $1F$; 196,86 кДж и 0,88 кДж/г.

11. Рассчитайте теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы NiOOH и Cd, которое можно получить в никель-кадмиевом аккумуляторе, работающем при 298 К и стандартных условиях и содержащем 112,4 г Cd и 183,4 NiOOH. *Ответ*: $2F$; 279,85 кДж и 0,94 кДж/г.

12. Рассчитайте теоретически возможное количество электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы NiOOH и Cd, которые можно получить в никель-кадмиевом аккумуляторе, работающем при 298 К и стандартных условиях и содержащем 56,2 г Cd и 91,7 г NiOOH. *Ответ*: $1F$; 139,9 кДж и 0,94 кДж/г.

13. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы NiOOH и Fe, которые можно получить в никель-железном аккумуляторе, работающем при 298 К и стандартных условиях и содержащем 55,85 г Fe и 183,4 г NiOOH. *Ответ*: $2F$; 285,64 кДж и 1,18 кДж/г.

14. Рассчитайте теоретически возможные количества электричества, энергии и удельной энергии на единицу массы NiOOH и Fe в никель-железном аккумуляторе, работающем при 298 К и стандартных условиях и содержащем 27,93 г Fe и 91,7 г NiOOH. *Ответ*: $1F$; 143,82 кДж и 1,18 кДж/г.

15. Рассчитайте количество электричества, прошедшее через иод-иодидный хемотронный интегратор, и изменение концентрации иода в отделении интегратора объемом 20 мл, если изменение концентрации иода в другом интеграторе объемом 10 мл составило 1 моль/г. Напишите уравнения электродных реакций в интеграторе. *Ответ*: $0{,}02F$; 0,5 моль/л.

16. Рассчитайте количество электричества, прошедшее через иод-иодидный хемотронный интегратор, и изменение концентрации иода в отделении интегратора объемом 10 мл, если изменение концентрации иода в интеграторе объемом 20 мл составило 0,5 моль/л. Напишите уравнения электродных процессов в интеграторе. *Ответ*: $0{,}02F$; 1 моль/л.

17. Рассчитайте длину, на которую передвинулась граница ртуть раствор в ртутном электронном счетчике времени, с площадью поперечного сечения капилляра 1 мм^2, если через счетчик прошло 26,8 мА·ч электричества, а плотность ртути 13,55 г/см^3. Напишите уравнения электродных процессов в ртутном хемотронном счетчике. *Ответ*: 6,15 мм.

18. *Рассчитайте длину, на которую передвинулась граница ртуть* раствор в хемотронном счетчике времени с площадью поперечного сечения капилляра 1 мм^2, если через счетчик прошло количество электричества, равное 0,5 м F, а плотность ртути равна 13,55 г/см^3. *Ответ*: 3,075 мм.

19. Рассчитайте изменение электрического сопротивления медного электрода в хемотроне на основе системы сульфат меди серная кислота с медными электродами при прохождении $2F$ электричества через электрод длиной 10 см и шириной 1 см. (Удельное электрическое сопротивление меди равно $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см и плотность меди 8,9 г/см^3.) *Ответ*: $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ом.

20. Рассчитайте изменение электрического сопротивления медного электрода

длиной 10 см и шириной 1 см в хемотроне на основе системы сульфат меди серная кислота с медными электродами при прохождении через хемотрон 0,1F электричества. (Удельное сопротивление меди равно $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см и плотность меди 8,9 г/см^3.) *Ответ*: $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Ом.

21. Сколько времени необходимо для электрохимического сверления в никеле отверстия площадью 1 см^2 и длиной 1 см при токе 10 А и выходе по току 50 %? Плотность никеля 8,9 г/см^3. *Ответ*: 1,6 ч.

22. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в никеле канавки длиной 10 см, шириной 1 см и глубиной 0,1 см при токе 100 А и выходе по току 50 %? Плотность никеля 8,9 г/см^3. *Ответ*: 0,16 ч.

23. Сколько времени необходимо для электрохимического сверления в кобальтовом изделии отверстия, имеющего площадь 1 см^2 и глубину 0,1 см, при токе 10 А и выходе по току 50 %? Плотность кобальта 8,9 г/см^3. *Ответ*: 0,16 ч.

24. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в кобальте канавки длиной 10 см, шириной 0,1 см и глубиной 0,1 см при токе 10 А и выходе по току 50 %? Плотность кобальта 8,9 г/см^3. *Ответ*: 0,16 ч.

25. Сколько времени необходимо для электрохимического сверления в медном изделии отверстия площадью 1 см^2 и глубиной 0,1 см при токе 10 А и выходе по току 100 %? Плотность меди 8,9 г/см^3. *Ответ*: 0,074 ч.

26. Сколько времени необходимо для электролитического меднения пластины площадью 10 см^2 при толщине осадка 10^{-5} м и токе 0,1 А? Плотность меди 8,9 г/см^3. *Ответ*: 44 мин.

27. Сколько времени необходимо для электролитического никелирования изделия площадью 10 см^2 при толщине осадка $2 \cdot 10^{-5}$ м и токе 0,1 А, выходе по току 100 %? *Ответ*: 1,6 ч.

28. Сколько времени необходимо для электролитического кобальтирования изделия площадью 10 см^2 при толщине осадка 10^{-5} м, токе 0,1 А и выходе по току 50 %? Напишите уравнения катодных процессов. *Ответ*: 1,6 ч.

29. Сколько времени необходимо для электролитического цинкования изделия площадью 10 см^2 при толщине осадка 10^{-5} м, токе 0,1 А и выходе по току 50 %? Плотность цинка 7,14 г/см^3. Напишите уравнения катодных реакций. *Ответ*: 1,26 ч.

30. Сколько времени необходимо для электролитического цинкования изделия площадью 10 см^2 при толщине осадка $2 \cdot 10^{-5}$ м, токе 0,2 А и выходе по току 50 %? Плотность цинка 7,14 г/см^3. Напишите уравнения катодных реакций. *Ответ*: 1,26 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия, изучающая вещество и законы его превращения, охватывает огромную область человеческих знаний. Настоящий учебник рассматривает наиболее общие законы химии и химические процессы: квантово-механическую модель атомов и периодический закон элементов Д. И. Менделеева, модели химической связи в молекулах и твердых телах, элементы химической термодинамики, законы химической кинетики, химические процессы в растворах, электрохимические процессы. В учебнике также обсуждаются некоторые области применения законов химии, химических процессов и продуктов химической промышленности.

Даже из краткого курса химии видно, что и в настоящее время химия находится в непрерывном развитии. К особенностям современной химии можно отнести более глубокое раскрытие основных законов и развитие теоретических ее основ (законов поведения электронов в атомах и молекулах, теории химической связи, разработка методов расчета структур молекул и твердых тел, теории скоростей химических реакций, растворов и электрохимических процессов и др.).

На основе понимания теоретических законов и экспериментов химики научились синтезировать новые химические соединения, которые находят применение в практике, например соединения благородных газов; соединения, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью, высокой ионной проводимостью (ионные сверхпроводники); полимеры с особыми свойствами, например полимерные проводники первого рода; соединения включения (клатраты) и слоистые соединения; конструкционная и электротехническая керамика и т. д.

В значительной мере благодаря успехам химии создаются новые области промышленности, например: получение топлива для атомной энергетики, полупроводниковая техника, производство интегральных схем, электрохимическая обработка металлов, крио-, плазмохимические и мембранные технологии и др.

Важная роль отводится химии в решении кардинальных проблем, стоящих перед человечеством, таких, как более полная комплексная переработка природного сырья, в том числе ископаемого топлива, освоение энергии Солнца, использование сырьевых богатств Мирового океана, борьба с болезнями. Особенно ответственные задачи стоят перед химией в решении экологических проблем, сохранения природной среды.

В учебнике приведены некоторые примеры решения этих задач. Однако краткий курс химии мог включить в себя лишь от-

носительно небольшое число таких примеров. Развитие химии приведет к открытию новых явлений, эффектов и процессов, веществ.

Поэтому заранее невозможно предусмотреть задачи, в решении которых инженеру потребуется знание химии. Однако понимание основных законов химии, умение пользоваться монографической и справочной литературой, непрерывное повышение квалификации позволят специалисту находить оптимальные решения стоящих перед ним задач, в том числе с использованием законов химии, химических процессов и веществ.

Абсорбция 132
Авогадро число 191
Адсорбция 133
Азот 37, 54, 277
Азотная кислота 278
Аквокомплексы 291
Аккумуляторы 413
— водородно-никелевые 416
— никель-железные 415
— никель-цинковые 416
— никель-кадмиевые 415
— свинцовые 414
— серебряно-цинковые 416
— серно-натриевые 416
Активации энергия 115
Активированный уголь 134
Активность 152
— ионов водорода 165
— коэффициент 152
Актиний 314
Актиноиды 24
Акцептор 40, 60, 293
Акцепторные примеси 77
Алитирование 236
Алкадиены 303
Алканы 303
Алкены 303
Алкины 304
Алкоголяты 307
Аллотропия 245
Алмаз 68, 272
Альдегиды 308
Альфа-частицы 400
Алюминий 266
— гидроксид 267, 268
— оксид 268
— применение 268
— свойства 266, 267
Алюмогель 268
Алюминотермия 268
Алюмосиликаты 269
Амальгамы 336
Аминопласты 369
Амины 310
Аммиак 40, 45, 277
Аммиакаты 291
Амфотерность 156
Анизотропия 64
Анионирование 379
Анионит 377
Анод 193, 410
Анодирование 237, 423
Анодная обработка 421
Анодный процесс 193
Антидетонаторы 385
Антрацен 205
Атом(ы) 9, 12, 18
— возбужденный 37
— меченый 403
— многоэлектронные 18
— радиус 27
Атомная масса 7
Атомное ядро 398
Атомные орбитали 14, 17
— гибридизация 42
— спектры 10
Атомный реактор 404
Ацетилен 304
Ацидокомплексы 291

Барий 263
Бензин 384
Бензол 302
Бериллиевые бронзы 262
Бериллий 262
Берлинская лазурь 327
Бертолиды 255
Бета-распад 400
Благородные газы 23, 26
Блуждающие токи 240
Бор 264
— карбиды, нитриды 243
Борная кислота 265
Бороводороды 238
Бопластики 365
Бром 285
Бронзы 262, 335
Броуновское движение 175

Валентность 37
Валентных связей метод 36
Ванадий 318
Ван-дер-Ваальса силы 58
Вероятностный фактор 119
Вещество 5
— аморфное состояние 63
жидкое состояние 62
— количество 6
— коллоидное состояние 173
— кристаллическое состояние 64
Винил 303
Висмут 279

Вода 370
— ассоциация 312
— диаграмма состояния 371
— жесткость 373
— круговорот 373
— обессоливание химическое 379
— примеси 373
— строение молекул 371
— умягчение 375
Водоподготовка 179, 374
Водород 11, 23, 32, 36, 51,
— атомарный 25
— изотопы 400
— получение 392
— спектр 10
Водородный показатель 164
Водородная шкала потенциалов 197
Водородная энергетика 391
Воздушный газ 383
Волновая функция 13
Волокна полимерные 363
Вольфрам 320
— оксид 322
Воронение 237
Восстановление 186
Восстановитель 186
Вулканизация 357, 360

Газ(ы) благородные 23, 26
— водяной 186
— генераторный 186
— коксовый 282
— природный 384
— смешанный 383
— электронный 71
Газификация угля подземная 383
Галлий 269
Галогениды 257
Галогены 283
Гальваническая ванна 424
Гальванические покрытия 424
Гафний 315
Гексахлорплатиновая кислота 332
Гели 177
Гелий 25, 37, 52, 54
Гептан 385
Германий 76, 275, 341, 343
Гетерогенный(е)
— катализ 137, 140
— реакции 113
— системы 85
Гетеролитический разрыв связи 301
Гетерополикислоты 292
Гетероциклические соединения 300
Гидразин 189, 277, 375
Гидриды 256
Гидрогенизация 383
Гидролиз 169
Глицерин 307
Гомогенный(е)
— катализ 137, 139
— реакции 108
— системы 85
Гомолитический разрыв связи 301
Гомологи 298
Гомологические ряды 298
Гомополимеризация 352
Горение топлива 387
Графит 71
Гудрон нефтяной 384

Давление газа (пара)
— осмотическое 150
— над растворами 149
Дальтониды 255
Двойной электрический слой 192
Двухромовая кислота 322
Деаэрация 375
Дейтерий 400
Декстрин 426
Деполяризация
— водородная 229
— кислородная 229
Десорбция 134
Деструктивные методы очистки 345
Деструкция полимеров 360
Дефект массы 399
Дефекты кристаллов 78
— линейные 81
— плоские 81
— примесные 79
— тепловые 78
— точечные 78
Диаграмма состав — свойство 249
Диаграмма состояния 131
Диеновые углеводороды 303
Диполь(я) 34, 46
— длина 47
индуцированный 57
— мгновенный 57
— электрический момент 34, 47
Дислокация 81
Дисперсионные силы 58
Дисперсная (ые)
— фаза 173
— системы 172
Диспропорционирование 187
Диссоциация
— комплексных соединений 294
— константа 158, 160
— степень 154, 159
— электролитическая 153
Дистилляционный метод очистки 347
Диффузия 151, 205
— коэффициент 227
Диэлектрики 76, 361
Диэлектрическая проницаемость 361
Донорно-акцепторный механизм образования связи 39
Донорные примеси 77
Дюралюминий 268

Емкость элемента 409
Естественная радиоактивность 400

Жаропрочность 235
Жаростойкость 235
Железо 325
Желтая кровяная соль 327
Жидкие кристаллы 63
Жидкое состояние 62

Закон(ы)
— Вант-Гоффа 152
— действующих масс 109
Гесса 89
Мозли 22
Оствальда 259
Рауля 149
периодический Менделеева 81, 22
термодинамики второй 99
— термодинамики первый 87
Фарадея 190
фотохимической эквивалентности 120
Заряд
аккумулятора 413
электрона 10
— ядра 10
Защита металлов от коррозии 234
Защитные покрытия 235
анодные 235
катодные 235
металлические 235
неметаллические 237
неорганические 237
органические 237
Золи 173
Золото 333
Зона
валентная 76
запрещенная 74, 76
— проводимости 73, 75
Зонная теория кристаллов 72

Известкование воды 376
Известь 376
Изобара реакции 126
Изомерия 299
— скелета 299
положения 299
— пространственная 299
Изоморфизм вещества 66
Изополикислоты 292
Изоструктурные вещества 66
Изотерма адсорбции 134
Изотопы 399
Изотропность 64
Изохора реакции 127

Инвар 333
Ингибиторы
коррозии 239
окисления 361
полимеризации 353
Индий 229
Индикаторы кислотно-основные 165
Инициирование реакции 352
Интеграторы 418
Интерметаллические соединения 254
Иод 285, 418
Иодид 418
Иодидный способ очистки 346
Иониты 377
Ионная атмосфера 160
Ионная сила 163
Ионное произведение воды 163
Ионный обмен 377
Ионы 154
— комплексные 287
Иридий 331
Искусственная радиоактивность 402
Иттрий 311

Кадмий 336
оксид 338
Кадмирование 339
Калий 260
Каломель 338
Кальций(я) 261, 263
бикарбонат 373, 376
карбид 258
— карбонат 375, 376
Капрон 355, 367
Карбиды 258
бора 259
вольфрама 259, 321
кремния 259
металлоподобные 258
солеобразные 258
Карбоксильная группа 309
Карбин 272
Карбонилы металлов 291
Карбонильные группы 289, 308
Карбоновые кислоты 309
Катализ 137
Катализатор 137, 206
Катионирование 378
Катионит 377
Катод 187, 411
Катодная защита 238
Катодные процессы 193
Каучук 367
— бутадиеновый 368
бутадиен-нитрильный 368
— полиуретановый 368
— хлоропреновый 368
Квант 11
Квантовое число 14,
главное 15

— — магнитное 17
— — орбитальное 15
— — спиновое 18
Квантово-механическая модель атома 12
Керметы 321
Керосин 384
Кетоны 308
Кинетика химическая 108
Кинетическая устойчивость коллоидных растворов 176
Кислород 37, 53, 54, 280, 375
Кислота 156
— адипиновая 310
— акриловая 309
— аминокапроновая 355
— бензойная 309
— бутановая 309
— масляная 309
— муравьиная 309
— терефталевая 309
— уксусная 159, 310
— щавелевая 309
Клатраты 371
Клей 364
Коагулянты 179
Коагуляция 177
Кобальт 329
Кокс 382
Коллоидные частицы 174
Комплексные соединения 287
— — внешняя сфера 287
— — внутренняя сфера 287
— — координационное число 287
Комплексообразователи 288
Комплексы
— анионные 289
— заряд 287
— катионные 287
— константа диссоциации 295
— константа нестойкости 295
Комплексоны 292
Композиты 364
Компонент 130
Конверсия пароводяная 357
Конденсированное состояние 383
Константа
— диссоциации 158
— криоскопическая 150
скорости реакции 110
— равновесия 104, 125, 127
— эбулиоскопическая 150
Константан 336
Конформация молекул 302
Концентрация 147
— молярная 147
— нормальная 147
Координационная теория комплексов 287
Коррозионные микроэлементы 230
Копель 336
Коррозия 223
— блуждающими токами 240
— газовая 225
— местная 225
— равномерная 225
— с выделением водорода 229
— скорость 225, 231
— с поглощением кислорода 229
— химическая 226, 231
— электрохимическая 229
Корунд 268
Кратная связь 42
Крекинг 384
Кремниевые кислоты 274, 379,
Кремний 76, 273
— карбид 259
Кремнийорганические полимеры 368
Криптон 25
Кристаллизация 348
Кристаллогидраты 291
Кристалл(ы) 65
ионные 68
ковалентные 67
— нематические 63
— металлические 69, 74, 246
— молекулярные 67
смектические 63
— смешанные 71
Кристаллические полимеры 358

Лазеры 268
Лаки 363
Лакмус 166
Лакокрасочные покрытия 238
Лантан 314
Лантаноиды 24
Латуни 335
Легирование металлов 234
Лед 372
Летучие ингибиторы 239
Лиганды 289
Лимитирующие примеси 344
Литий 23, 37, 54, 259, 260
Люминесценция 339
Люминофоры 339

Магний 38, 262
Мазут 384, 389
Макроион 354
Макромолекулы 351
Макросостояние 96
Манганин 336
Марганец 323
— оксиды 324, 325
Масса ядра 399
Массовое число 399
Материалы высокой чистоты 344
Материя 5
Медь 333

— гидроксид 335
Меднение 426
Межмолекулярное взаимодействие 56
Мельхиор 336
Мемистор 416
Менделевий 30
Металлы 69, 72, 246
высокой чистоты 344
коррозия 223
пассивность 233
— платиновые 331
— тугоплавкие 319
— черные 326
— щелочноземельные 263
— щелочные 259
Металлизация 236
Метанол 307
Метилацетат 310
Метод
— валентных связей 36
— меченых атомов 403
— молекулярных орбиталей 47
Микропримеси 344
Микросостояние 96
Мицелла 174
Молекула(ы) 6
неполярные 46
полярные 46
пространственная конфигурация 44
— структура электронная 51
Молекулярная орбиталь 47
— разрыхляющая 49
— связывающая 49
Молекулярность реакции 110
Молекулярные сита 269
Молибден 320
Моль 6
Молярная доля 148
Моляльность 148
Молярная масса 7
Монель-металл 331
Мономеры 351
Монохроматическое излучение 120
Муравьиный альдегид 308
Мышьяк 279

Найлон 357
Направленность химической связи 41
Наполнитель 364
Натрий 23, 38, 259
карбонат 376
— катионирование 378
— оксид 260
— сульфит 378
Нафталин 305
Нафтены 305
Независимый компонент 130
Нейтрино 400
Нейтрон 399 — 405
Неон 37, 54
Нефть 383
Никелирование 425
Никель 330
— гидроксид 330
сплавы 330
Нимоник 330
Ниобий 318
Нитриды 258
алюминия 258
— бора 258
Нуклон 399

Обменный механизм 39
Обработка металлов электрохимическая 421
Окисление(я) 186
— степени 185
Окислители 186
Окислительно-восстановительные процессы 185
Оксиды 256
Окисляемость 374
Октановое число 385
Олигомеры 351
Олово 275
Оптические изомеры 299
Орбитали
— атомные 17
гибридизация 42
— молекулярные 47
Органические соединения 297
— алифатические 300
высокомолекулярные 351
— ароматические 304
— галогенпроизводные углеводородов 306
гетероциклические 300
— классификация 300
— — непредельные 303
Ориентационные взаимодействия 57
Осаждения метод 375
Осмий 39, 375
Осмос 151
Осмотическое давление 151
Основания 156
Относительная атомная масса 7
— молекулярная масса 7

Палладий 331
Пачки полимеров 358
Первичные элементы 408
Перегонка нефти 384
Переходные металлы 313
Перенапряжение 205
— водородное 206
Период полураспада 401
Периодическая система элементов 21
Пермаллой 331
Перманганаты 325

Пероксид водорода 281
Пиролиз 382
Плазменное состояние 62
Плазмохимия 118
Пластификатор 364
Пластмассы 364
Пластомеры 359
Платина 331
Платинит 331
Платиновые металлы 331
Пленки полимерные 363
Плотность вероятности 13
Плотность тока 203
Плутоний 406
Победит 330
Подгруппы элементов 24
Позитрон 400
Поле 5
Полиацетилен 352, 363
Поливинилен 363
Поливинилхлорид (полихлорвинил) 367
Полиизобутилен 354
Поликонденсация 355
Полимеризация 351
  в газовой фазе 355
  в массе 354
  в суспензии 355
  в эмульсии 355
  ионная 353
  радикальная 352
Полимеры 351
  кремнийорганические 368
  линейные 351
  пространственные 352
  разветвленные 357
  стереорегулярные 358
Полиметилметакрилат 367
Полиморфизм 245
Полинга шкала электроотрицательностей 27
Полистирол 365, 366
Политетрафторэтилен 366, 367
Полиуретан 357
Полиформальдегид 354
Полиэтилен 305
Полоний 283
Полупроводники 76, 340, 362
  органические 362
  собственные 76
  примесные 77
Полупроницаемые перегородки 151
Поляризация 203
  диэлектриков 361
  концентрационная 204
  электрохимическая 205
  элементов 408
Полярность связи 34
Порошковая металлургия 321
Порядок реакции 11
Постоянная
  Больцмана 97
  газовая 105
  кристаллической решетки 65
  Планка 11
  Ридберга 10
  Фарадея 191
Потенциал
  газовых электродов 199
  металлических электродов 198
  окислительно-восстановительный 201
  электродный 191
  электродный равновесный 192
  электродный стандартный 196
Правило
  Вант-Гоффа 115
  Клечковского 18
  октета 341
  фаз 130
  Хунда 20
Предельная плотность тока 206
Предэкспоненциальный множитель 115, 118
Принцип
  Гейзенберга 13
  Ле Шателье 127
  Паули 19
Природная вода 372
Природный газ 384
Продукты горения топлива 387
Произведение растворимости 166, 375, 394
Промежуточные соединения 139
Промотор 138
Пропаналь 308
Пропанон 308
Простое вещество 6
Протектор 239
Протий 400
Протон 399
Протонная теория кислот и оснований 157
Процессы
  адиабатические 86
  изобарические 86
  изотермические 86
  изохорические 86
  несамопроизвольные 95
  самопроизвольные 95, 102

Работа 89
Равновесие
  адсорбционное 132
  ионное 166
  смещение 127, 168
  термодинамическое 104
  химическое 124
  углекислотное 376
  фазовое 129
Радиационная химия 121

Радий 261
Радикалы 121, 352
Радиоактивные ряды 401
Радиус(ы)
— атомов 28
— боровский 11
— ионов 29
Разряд аккумуляторов 414
Растворение обратимое 148
Растворы 145
— давление пара 149
— замерзание 149
— идеальные 149
— кипение 149
— коллоидные 173
концентрация 147
насыщенные 148
ненасыщенные 148
— перенасыщенные 148
твердые 146, 251
— электролитов 153
Растворимость 148
Рафинирование металлов 212
Реакции
— восстановления 186
— в растворах электролитов 168
второго порядка 111
гетерогенные 113
гидролиза 169
гомогенные 108
нейтрализации 169
необратимые 123
обратимые 123
окисления 186
первого порядка 111
— поликонденсации 355
— полимеризации 351
скорость 113
— цепные 121
— ядерные 402
Реактопласты 364
Регенеративные методы очистки 345, 393
Регенерация 378
Ректификация 348
Рений 324
Рентгеноструктурный анализ 354
Решетка кристаллическая 65
Родий 331
Ртуть 336
Рубидий 259
Рубин 268
Рутений 331

Свинец 230
Связь
— водородная 58, 328
дельта 42, 50
длина 32
— ионная 34
— ковалентная 33
кратность 42
— металлическая 69
направленность 33
насыщаемость 33
пи 42, 50
— полярная 34
— порядок 50
— сигма 41, 50
энергия 32
Седиментация 177
Селен 283
Семейство элементов 325
Сера 281
— оксиды 282
Серебрение 424
Серебро 333
Серная кислота 282
Силаны 275
Силицирование 237
Силумин 268
Сильные электролиты 160
Системы
бивариантные 131
гетерогенные 85
гомогенные 85
— дисперсные 172
изолированные 99
— инвариантные 131
моновариантные 131
— поливариантные 131
Скандий 314
Слабые электролиты 158
Сланцы горючие 382
Скорость
адсорбции 135
гетерогенной реакции 113
гомогенной реакции 108, 109
десорбции 135
— коррозии 226, 231
— реакции истинная 109
реакции средняя 108
— химической реакции 108
Смола(ы)
— мочевино-формальдегидная 369
— фенолоформальдегидная 368
Соединения
внедрения 72
комплексные 287
— переменного состава 79, 255
Сольватация 153
Сольваты 153
Сопряженные двойные связи 303
Сорбенты 132
Сорбция 132
Сопротивление управляемое 419
Состояние полимеров 359
— — высокоэластичное 359
вязкотекучее 360
— стеклообразное 359
Стереоизомеры 299

Стерический фактор 119
Сточные воды 392
Спектры
— атомные 10
Спин электрона 18
Спирты 306
Сплав(ы) 246
— интерметаллиды 254
— механическая смесь 252
— твердые растворы 251
— химические соединения 253
— эвтектические 252
Спонтанное деление 401
Сродство к электрону 27
Стабилизатор 364
Сталь(и) 328
— жаропрочные 330
— инструментальная 329
— конструкционная 329
— легированная 328
— нержавеющая 323
— углеродистая 329
— хромистые 323
Стандартное состояние вещества 92
Старение полимеров 361
Стеклование 360
Стеклопластики 365
Стеллит 330
Степень
— гидролиза 171
— дисперсности 134
— диссоциации 154
— ионности 35
— окисления 185
— свободы 131
Стронций 263
Структура полимеров 357
Сулема 338
Сульфиды 257
Сульфогруппы 377
Сурьма 279
Суспензия 173
Сухая перегонка топлива 382
Сферолит 358

Таллий 269
Тантал 318
Твердые растворы 146, 251
Теллур 283
Температура
— замерзания 149
— кипения 149
— кристаллизации 249
— плавления 249
— стеклования 359
Теория
— Баландина 140
— Бора 11
— Бутлерова 31, 298
— зонная 72
— квантово-механическая 12
— кислот и оснований 156
— электролитической диссоциации 156
Тепловой эффект
— растворения 155
— химической реакции 89
— фазовых превращений 91
Теплота 86
— сгорания 381
Термодинамика 85
Термодинамическая вероятность состояния 97
Термодинамические параметры 85,
Термодинамические функции 86, 87, 97, 101
Термохимия 89, 90
Термохимические законы 89
Термохимические расчеты 94
Термохимические уравнения 90
Термоядерный синтез 405
Тетраэтилсвинец 385
Технеций 323
Титан 315
Титр 148
Топливные элементы 411
— — высокотемпературные 412
— — кислородно-водородные 411
— — низкотемпературные 411
Топлива(о) 381
— газовое 384
— жидкое 383
— твердое 382
Торий 405
— оксид 406
Торф 382
Транс-изомеры 299
Транспортные реакции 346
Турнбулева синь 328

Углеводороды 301
Углерод(а) 271
— диоксид 272, 376, 388
оксид 54, 388
Углепластики 365
Уголь
— бурый 382
— каменный 382
Уравнение
— Аррениуса 115
— Ван-дер-Ваальса 62
— Вант-Гоффа 115
Генри 136
— Де Бройля 12
— Кирхгофа 95
Ленгмюра 136
— Менделеева — Клапейрона 61
— Нернста 198
— Планка 11
— Тафеля 206
— Шредингера 14

— Эйнштейна 399
Уран 400—404—406
— оксиды, соли 406

Фаза 85, 129
— дисперсная 173
Фазовое превращение 91
Фенолы 306
Феноловый красный 166
Феноласты 369
Фенолфталеин 166
Ферменты 138
Ферриты 315
Ферромарганец 325
Ферротитан 317
Феррохром 321
Физико-химический анализ 248
Формальдегид 308
Фосфатные покрытия 237
Фосфор 278
— черный 279
Фосфорно-молибденовая кислота 292
Фотохимическое разложение воды 392
Фотохимия 119
Фотохромное соединение 120
Франций 259
Фреоны 306
Фтор 37, 54, 284
Фтористоводородная кислота 284
Фтористый водород 284
Фторопласт 367
Функциональные группы 355, 377

Хелаты 291
Хемосорбция 134
Хемотроны 417
Хемотронный диод 419
Химическая
— кинетика 107
— коррозия 225
— связь 31
— термодинамика 85
Химические источники тока 407
Химические методы очистки 345
Химический способ покрытия 190, 237
Химический элемент 6
Химическое сродство 84
Хладоны 306
Хлор 33, 39, 284
Хром 320
— оксид 322, 426
Хроматография 136
Хроматографический метод очистки 347
Хромирование 426
Хромовая кислота 322

Царская водка 334
Цезий 259
Цементит 328
Цеолиты 134, 269
Цианиды 426
Циклоалканы 305
Цинк 336
— комплексы 336, 338
— нитрат 338
— оксид 338
— сульфат 426
Цинкование 426
Цирконий 315
Цис-изомеры 299

Чугун 328

Ширина зоны 73,

Щелочность воды 373

Эквивалент 147
Экзотермическая реакция 90
Экологические проблемы 385
Экстракция 347
Эластики 359
Электрическая проводимость воды 163
Электрогазоочистка 179
Электрод(ы) 190
— водородный 196, 199
— водородный стандартный 196
газовый 199
— кислородный 200
— металлический 198
окислительно-восстановительные 201
Электродвижущая сила 194
— измерение 195
— стандартная 194
Электродиализ 380
Электрокоррозия 240
Электролиз 207
водных растворов 208
— расплавов 207
Электролитическая диссоциация 153, 158
— — воды 163
Электролиты
— сильные 160
— слабые 158
Электромобиль 416
Электрон(а) 10
— волновая функция 13
заряд 10
— нелокализованный 70
— энергетические подуровни, уровни 15, 18, 21
Электронная теория кислот и оснований 158

Электронный газ 71
Электронно-акцепторные вещества 301
Электронные облака 14
— — перекрывание 32, 36, 43
Электроосмос 175
Электроотрицательность 87
Электрофорез 175
Электрохимическая(ие)
— защита 238
— коррозия 229
— методы очистки 346
— обработка металлов 421
— полирование 323
— поляризация 205
— преобразователи 417
— энергоустановки 413
Элементы
— гальванические 408
— марганцево-цинковые 410
— первичные 408
— резервные 410
— ртутно-цинковые 410
— с неводными растворами 410
— топливные 411
Эмалирование 237
Эмульсии 173
Эндотермические реакции 90
Энергетика химических процессов 84
Энергия
— активация 116
— внутренняя 86
— Гельмгольца 101, 105
— Гиббса 100, 101, 105
— ионизации 26
— кристаллической решетки 67
— поверхностная 133
— связи 32
— элементов гальванических 409
Энергохимические методы 390
Энтальпийный фактор реакции 99
Энтальпия 87
— образования химических соединений 92
— реакции 89
Энтропийный фактор реакции 99
Энтропия 95
Этаналь 304
Этанол 307
Этен 304
Этиленгликоль 307
Этилендиаминтетрауксусная кислота 292
Этин 304
Эффект
— Ребиндера 133
— сопряжения 303
— Тиндаля 174
Эффективный заряд атома 34

Ядерное деление 403
Ядерное топливо 404
Ядерные реакции 402
Ядро атома 398
Ячейка элементарная 65

Предисловие 3

Введение 5

§ 1. Предмет химии 5
§ 2. Значение химии в изучении природы и развитии техники 7

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава I. **Строение атома и систематика химических элементов** 9

§ I.1. Основные сведения о строении атома 9
§ I.2. Квантово-механическая модель атома 12
§ I.3. Квантовые числа и атомные орбитали 14
§ I.4. Многоэлектронные атомы 18
§ I.5. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 21
§ I.6. Периодическое изменение свойств химических элементов 25
Контрольные вопросы 30

Глава II. **Химическая связь** 31

§ II.1. Основные виды и характеристики химической связи 31
§ II.2. Метод валентных связей. Валентность 36
§ II.3. Направленность ковалентной связи. Пространственная структура молекул 41
§ II.4. Метод молекулярных орбиталей 47
§ II.5. Электронная структура некоторых молекул 51
Контрольные вопросы 55

Глава III. **Типы взаимодействия молекул. Конденсированное состояние вещества** 56

§ III.1. Взаимодействие между молекулами 56
§ III.2. Свойства веществ в различных состояниях 61
§ III.3. Строение кристаллов. Химическая связь в твердых телах 65
§ III.4. Металлы, полупроводники и диэлектрики 72
§ III.5. Реальные кристаллы 78
Контрольные вопросы 82

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава IV. **Энергетика химических процессов. Химическое сродство** 84

§ IV.1. Основные понятия и величины в химической термодинамике. Внутренняя энергия и энтальпия системы 85
§ IV.2. Энергетические эффекты химических реакций и фазовых превращений. Термохимические законы 89
§ IV.3. Энтальпия образования химических соединений. Термохимические расчеты 92

§ IV.4. Энтропия. Направление и предел протекания процессов в изолированных системах 95
§ IV.5. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца химической реакции 100
Контрольные вопросы и задачи 106

Глава V **Химическая кинетика и равновесие** 107

§ V.1. Скорость гомогенных химических реакций 108
§ V.2. Скорость гетерогенных химических реакций 113
§ V.3. Зависимость скорости химической реакции от температуры 115
§ V.4. Физические воздействия на химические реакции. Цепные реакции 119
§ V.5. Кинетические представления о химическом равновесии 123
§ V.6. Фазовые равновесия. Правило фаз 129
§ V.7. Адсорбционное равновесие 132
§ V.8. Катализ . . . 137
Примеры решения задач . 140
Контрольные вопросы и задачи 143

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Глава VI. **Растворы. Дисперсные системы** 145

§ VI.1. Общие понятия о растворах . 145
§ VI.2. Основные характеристики жидких растворов 147
§ VI.3. Химическое равновесие в растворах 153
§ VI.4. Водные растворы электролитов 158
§ VI.5. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель 163
§ VI.6. Равновесия в водных растворах электролитов . 166
§ VI.7. Дисперсные системы. Коллоидные растворы 172
§ VI.8. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем 176
Примеры решения задач . 180
Контрольные вопросы и задачи 182

Глава VII. **Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы** 185

§ VII.1. Окислительно-восстановительные процессы 185
§ VII.2. Электрохимические процессы . 190
§ VII.3. Потенциалы металлических и газовых электродов . . 196
§ VII.4. Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси) электродов 201
§ VII.5. Кинетика электродных процессов. Поляризация 203
§ VII.6. Электролиз . . 207
Примеры решения задач 213
Контрольные вопросы и задачи 216

Глава VIII. **Коррозия и защита металлов** 223

§ VIII.1. Определение и классификация коррозионных процессов 223
§ VIII.2. Химическая коррозия . . 225
§ VIII.3. Электрохимическая коррозия 229
§ VIII.4. Защита металлов от коррозии 234
Контрольные вопросы 242

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава IX. **Простые вещества и двойные соединения. Краткий обзор химических свойств *s*- и *p*-элементов** . 244

§ IX.1. Распространенность элементов в земной коре. Простые вещества 244
§ IX.2. Металлы и сплавы. Основы физико-химического анализа . 246
§ IX.3. Двойные соединения 254
§ IX.4. Свойства металлов главных подгрупп I и II групп . 259
§ IX.5. Свойства *p*-элементов III группы . 264
§ IX.6. Свойства *p*-элементов IV группы 270
§ IX.7. Свойства *p*-элементов V, VI и VII групп периодической системы элементов 277
Контрольные вопросы и задачи . 285

Глава X. **Комплексные соединения** . 287

§ X.1. Структура комплексных соединений . 287
§ X.2. Комплексообразователи и лиганды 288
§ X.3. Номенклатура и классификация комплексных соединений . . 289
§ X.4. Методы расчета химических связей в комплексных соединениях 293
§ X.5. Устойчивость комплексных соединений 294
Контрольные вопросы и задачи . 295

Глава XI. **Органические соединения** 297

§ XI.1. Особенности, теория химического строения и классификация органических соединений . 297
§ XI.2. Углеводороды 301
§ XI.3. Производные углеводородов . 305
Контрольные вопросы . 311

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Глава XII. **Химия конструкционных и электротехнических материалов** 312

§ XII.1. Свойства переходных металлов III—VII групп 313
§ XII.2. Свойства переходных металлов VIII группы . 325
§ XII.3. Свойства *d*-элементов I и II групп . 333
§ XII.4. Химия полупроводниковых материалов . . 340
§ XII.5. Методы получения материалов высокой чистоты . 344
Контрольные вопросы 349

Глава XIII. **Полимерные материалы и их применение в энергетике** . 351

§ XIII.1. Методы получения полимеров . 351
§ XIII.2. Строение полимеров 357
§ XIII.3. Свойства полимеров . 360
§ XIII.4. Применение полимеров 363
Контрольные вопросы 369

Глава XIV. Химия воды и топлива. Химия и охрана окружающей среды 370

§ XIV.1. Строение и свойства воды . 370
§ XIV.2. Природные воды 372
§ XIV.3. Основные методы очистки воды 374
§ XIV.4. Состав и свойства органического топлива 381
§ XIV.5. Экологические проблемы общества . 385
§ XIV.6. Охрана воздушного бассейна 387

§ XIV.7 Охрана водного бассейна 392
Контрольные вопросы и задачи . 397

Глава XV. **Ядерная химия и радиохимия** . 398

§ XV.1. Атомное ядро. Радиоактивность . 398
§ XV.2. Ядерные реакции . . 402
§ XV.3. Ядерная энергетика 403
§ XV.4. Химические свойства радиоактивных элементов . 405
Контрольные вопросы 407

Глава XVI. **Электрохимические процессы в энергетике, электронике и автоматике** 407

§ XVI.1. Химические источники тока. Электрохимические энергоустановки 407
§ XVI.2. Электрохимические преобразователи (хемотроны) 417
§ XVI.3. Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов 421
§ XVI.4. Получение и свойства гальванопокрытий 424

Примеры решения задач 427

Контрольные вопросы и задачи 428

Заключение 431

Предметный указатель 433

Учебное издание

Мингулина Элита Ивановна, **Масленникова** Галина Николаевна,
Коровин Николай Васильевич, **Филиппов** Эдуард Леонидович

КУРС ОБЩЕЙ ХИМИИ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова.* Редактор *Т. С. Костян.* Художественный редактор *Е. Д. Косырева.* Художник *В. В. Гарбузов.* Технический редактор *Л. Ф. Попова.* Корректор *Р. К. Косинова*

ИБ № 8198

Изд. № ХИМ-871. Сдано в набор 08.06.89. Подп. в печать 28.02.90. Формат $60\times90^{1}/_{16}$. Бум. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 28,0 усл. печ. л. + 0,25 усл. п. л. форз. 56,38 усл. кр.-отт. 30,45 уч.-изд. л. + + 0,26 уч.-изд. л. форз. Тираж 80 000 экз. Зак. № 371. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

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

Курс общей химии: Учеб. для студ. энергет. спец. вузов
К 93 /Э. И. Мингулина, Г. Н. Масленникова, Н. В. Коровин, Э. Л. Филиппов; Под ред. Н. В. Коровина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1990. — 446 с.: ил.
ISBN 5-06-000663-8

В учебнике изложены современные представления о строении атомов и химической связи. Рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций, *химия растворов, окислительно-восстановительные* и электрохимические процессы, коррозия и защита металлов. Дана общая характеристика химических элементов и их соединений (простых, комплексных и органических).

В специальной части освещаются химия конструкционных и электротехнических материалов, электрохимические процессы в энергетике и электротехнике, химия воды и топлива, химия и охрана окружающей среды, а также радиохимия и ядерная химия.

Во втором издании (первое — 1981 г.) после каждой главы приведены контрольные *вопросы и задачи*.

К $\frac{1703000000(4309000000)-232}{001(01)-90}$ 112—90

ББК 24.1
540