



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ I

ШЕВЕЛЬКОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ
ГУДИЛИН ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
СЛАТИНСКУЮ ОЛЬГУ ВАДИМОВНУ



Содержание

Лекция 1. Второй закон термодинамики.....	11
Температура	11
Теплоемкость	11
Сравнение внутренней энергии, теплоты и работы	12
Резюме	13
Эндотермические реакции.....	13
Самопроизвольные, обратимые и необратимые процессы	14
Работа и теплота	16
Формулировки второго закона термодинамики.....	18
Постулат Планка и дефектообразование	21
Лекция 2. Химическое равновесие	22
Равновесия в растворах и не только	22
Энтальпийные и энтропийные факторы	22
Характеристические функции равновесия.....	22
Энергия Гиббса.....	24
Некоторые понятия об энергии Гиббса.....	26
Методы расчета активностей	29
Зависимость константы равновесия от температуры	30
Лекция 3. Фазовые равновесия, диаграммы	32
Электродные процессы	32
Уравнение Нернста.....	33
Стандартные электронные потенциалы	34
Диаграммы Фроста.....	35
Гетерогенные системы.....	35
Фазовые переходы.....	37
Условия равновесия	37
Правило фаз Гиббса и фазовые диаграммы.....	38
Фазовая диаграмма воды	38
Диаграмма состояний серы	39
Лекция 4. Растворы	43
Растворы	43
Виды растворов	44
Раствор как система	44
Пересыщение	45

Закон Рауля	48
Ректификационная колонка	50
Осмоз	50
Электролитическая диссоциация	50
Степень диссоциации	50
Лекция 5. Растворы. Кинетика	52
Ионная сила раствора (сильные электролиты)	52
Константа диссоциации (слабые электролиты)	52
Произведение растворимости	53
Теории кислот и оснований. Водородная теория Либиха	53
Теории кислот и оснований. История вопроса	54
Теории кислот и оснований. Модель Брёнстеда-Лоури (1923 г.)	55
Теории кислот и оснований. Константа кислотности	55
Теории кислот и оснований. Теория Льюиса	57
Теории кислот и оснований. Теория Пирсона	57
Кинетика	58
Лекция 6. Окислительно-восстановительные реакции	61
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)	61
Правила расчета степени окисления (С.О.)	61
Окислитель и восстановитель	61
Сопряженные пары	61
Уравнивание химических реакций	62
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение	63
Диаграммы Латимера	63
Диаграммы Фроста	64
Примеры батарей	66
Лекция 7. Электронное строение атома. Периодический закон	68
Существование атомов	68
Ядерные реакции	69
Квантовая химия. Уравнение Шредингера	70
Периодический закон	73
Лекция 8. Химическая связь	76
Химическая связь. Метод валентных связей	76
Ковалентная связь.	77
Концепция Льюиса	78

Донорно-акцепторная связь.....	79
Недостатки метода валентных связей (МВС).....	80
Метод молекулярных орбиталей (ММО).....	80
Гетероатомные молекулы.....	83
Ионная связь	83
Ван-дер-Ваальсовы силы	83
Водородная связь.....	84
Лекция 9. Химическая связь.....	85
Молекулы — сложные	85
Направленность связи	85
Гибридные орбитали.....	85
Метод Гиллеспи.....	86
Положения метода Гиллеспи	87
Применения метода Гиллеспи.....	87
Дополнения к методу Гиллеспи.....	88
Ограничения метода Гиллеспи	89
Хиральность	89
Лекция 10. Кристаллическое и электронное строения твердых тел.....	90
Химия твердого тела	90
Кристаллические структуры.....	91
Структуры металлов.....	91
Металлы, полупроводники и изоляторы.....	92
Элементы подгруппы углерода.....	96
Сопротивление как функция температуры	97
Другие свойства твёрдых тел	98
Сверхпроводимость.....	98
Ионная проводимость	98
Люминесценция.....	99
Биокерамика.....	99
Лекция 11. Элементы 1 группы.....	100
S-блок Периодической таблицы	100
Свойства элементов I группы.....	100
Свойства щелочных металлов.....	100
Минералы щелочных металлов.....	101
Получение щелочных металлов	101

Применение щелочных металлов	102
Химические свойства щелочных металлов.....	102
Особые свойства лития	102
Особые свойства рубидия и цезия	103
Типы соединений с щелочными металлами	103
Промышленные процессы	104
Малорастворимые соли.....	104
Комплексы щелочных металлов	104
Биологическая роль щелочных металлов.....	104
Лекция 12. Элементы 2 группы.....	105
Свойства элементов II группы	105
Свойства металлов II группы	105
Нахождение в природе.....	106
Получение металлов.....	107
Применение щелочноземельных металлов.....	107
Основные химические свойства щелочноземельных металлов.....	107
Радий и его свойства	108
Типы соединений щелочноземельных металлов.....	108
Галогениды.....	108
Оксидные производные — оксиды, пероксиды, гидроксиды.....	109
Соли кислородных кислот	110
Жесткость воды	110
Комплексные соединения	111
Особые свойства бериллия	111
Лекция 13. Элементы 13 группы.....	112
Элементы p-блока.....	112
Элементы 13-й группы. Их свойства.....	112
Свойства бора	113
Строение бора	113
Химические свойства бора	113
Получение бора.....	114
Применение бора	114
Химические соединения бора. Диборан.....	115
Химические соединения бора. Тетрагидробораты.....	115
Химические соединения бора. Ряды боргидридов.....	116

Химические соединения бора. Бориды	116
Химические соединения бора. Галогениды	116
Химические соединения бора. Кислородные соединения	117
Лекция 14. Элементы 13 группы.....	118
Элементы 13-й группы. Их свойства.....	118
Строение простых веществ.....	118
Химические свойства Al, Ga, In, Tl	119
Получение алюминия.....	119
Применение алюминия	120
Получение и применение остальных элементов 13-й группы	120
Химические соединения. Гидриды.....	120
Химические соединения. Галогениды (MX_3)	121
Химические соединения. Низшие галогениды (MX).....	122
Химические соединения. Оксиды.....	122
Химические соединения. Сравнение кислот/гидрооксидов.....	123
Химические соединения. Аквакомплексы алюминия	123
Диагональное сходство	123
Соединения одновалентного таллия.....	123
Лекция 15. Элементы 14 группы.....	125
Элементы 14-й группы. Их свойства.....	125
Свойства простых веществ	126
Аллотропия углерода	126
Свойства углерода	127
Свойства углерода. Интеркалирование графита	127
Свойства углерода. Свойства фуллерена	128
Свойства кремния.....	129
Свойства Ge, Sn, Pb	129
Получение элементов 14-й группы.....	130
Применение углерода.....	130
Применение Si, Ge, Sn, Pb	130
Химические соединения. Гидриды.....	130
Химические соединения. Карбиды.....	131
Химические соединения. Галогениды углерода	131
Лекция 16. Элементы 14 группы.....	133
Химические соединения. Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb	133

Химические соединения. Диалогениды Ge, Sn, Pb	134
Химические соединения. Оксиды углерода.....	135
Химические соединения. Оксиды Si, Ge, Sn, Pb	138
Химические соединения. Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb	139
Лекция 17. Элементы 15 группы: пниктогены	140
Элементы 15-й группы. Их свойства.....	140
Свойства простых веществ	141
Свойства и применение простых веществ. Молекулярный азот	142
Свойства и применение простых веществ. Аллотропия фосфора.....	143
Свойства и применение простых веществ. As, Sb, Bi.....	145
Химические соединения. Гидриды.....	146
Лекция 18. Элементы 15 группы: пниктогены	148
Химические соединения. Гидриды.....	148
Жидкий аммиак	148
Гидразин	149
Гидроксиламин	150
Азотистоводородная кислота	150
Химические соединения. Галогениды и оксогоалогениды азота	151
Химические соединения. Галогениды P, As, Sb, Bi.....	151
Химические соединения. Оксиды азота.....	154
Лекция 19. Элементы 15 группы: пниктогены	156
Химические соединения. Азотная кислота.....	156
Химические соединения. Оксиды фосфора	156
Химические соединения. Кислородные кислоты фосфора.....	157
Химические соединения. Оксиды As, Sb, Bi	158
Химические соединения. Кислоты и гидроксиды As, Sb, Bi	158
Химические соединения. Сульфиды P, As, Sb, Bi.....	159
Общие закономерности 15 группы	159
Лекция 20. Элементы 16 группы.....	161
Элементы 16-й группы. Их свойства.....	161
Свойства простых веществ	162
Нахождение в природе и получение.....	163
Применение.....	163
Свойства элементов. Свойства кислорода	164
Свойства элементов. Свойства озона	165

Свойства элементов. Оксиды	166
Свойства элементов. Аллотропия серы, селена и теллура	166
Свойства элементов. Свойства серы, селена и теллура	167
Свойства элементов. Свойства полония	168
Лекция 21. Элементы 16 группы	170
Химические соединения. Гидриды	170
Химические соединения. Галогениды серы, селена и теллура	171
Химические соединения. Оксиды серы, селена и теллура	171
Химические соединения. Кислородные кислоты серы, селена и теллура	172
Химические соединения. Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)	173
Химические соединения. Кислородные кислоты S, Se, Te (VI)	173
Химические соединения. Кислородные кислоты со связью S-S	174
Химические соединения. Пероксокислоты серы	174
Химические соединения. Галогенокислоты серы	174
Лекция 22. Элементы 17 группы	175
Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов. Кислородные кислоты галогенов	175
Химические свойства галогенов	176
Реакции галогенов	177
Получение галогенов	177
Особенности Астата	178
Соединения галогенов. Галогенводороды	178
Соединения галогенов. Галогениды металлов	179
Соединения галогенов. Межгалогенные соединения	180
Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов	180
Лекция 23. Элементы 17 группы	182
Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов. Кислородные кислоты галогенов	182
Соединения галогенов	183
Кислородные соединения галогенов	184
Соли кислородных кислот Cl, Br, I	185
Различные изобретения, содержащие в себе галогены и их соединения	185
Общие закономерности	186
Лекция 24. Элементы 18 группы	187
Элементы 18-й группы. Их свойства	187
Свойства элементов 18 группы	187

Особенности гелия	189
Открытие благородных газов	189
Распространение благородных газов.....	190
Получение и применение благородных газов	190
Соединения благородных газов. Короткоживущие ионы и клатраты	190
Соединения благородных газов. Открытие химии Хе. Фториды Хе	191
Соединения благородных газов. Кислородные соединения Хе.....	192
Соединения благородных газов. Другие соединения Хе	192
Соединения Kr, Rn.....	193

Лекция 1. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики выполним даже для одного атома или мельчайшего элемента, из которого состоит материя.

Рассмотрим второй закон термодинамики, который может не выполняться, но никто, если говорить о большом количестве элементов, не увидит этого нарушения. Для этого, вводится новый параметр — энтропия.

Температура

Параметр «температура» относится к большим ансамблям молекул и важнейшим образом относится к энтропии.

«Нулевой закон термодинамики» — если две системы, находящиеся в термическом равновесии друг с другом и с третьей системой, то их равновесие предопределено. Иначе — закон транзитивности, который так же используется в математике и логике. При рассмотрении второго закона термодинамики будет крайне важно рассматривать как системы приходят в равновесие друг с другом, стоит ли это рассматривать как самопроизвольный процесс или нет, и каким образом он реализуется.

Работа и теплота — два разных способа обмена энергией, на микрофизическом и макрофизическом уровне соответственно. Именно поэтому, параметр температура (который крайне важен для больших систем), будет рассматриваться только для больших систем. В отличие от физиков, которые вводят температуру для отдельных молекул, химики будут рассматривать энтропию лишь для больших систем.

Если мы возьмем большой градусник массой 100 кг и попробуем измерить себе температуру, то вскоре мы придем в состояние термодинамического равновесия. Однако, при наличии такого большого градусника, в момент установления термодинамического равновесия, вы получите неправильную величину температуры своего тела, поэтому используются маленькие градусники (маленькие пробные системы), которые можно легко поместить на тело, и они не изменят его температуру. Тем не менее, это измерительный прибор, который позволит сказать, будут ли термический обмен между двумя объектами. Можно сказать, будут ли они находиться в этот момент в термическом равновесии между собой.

В термодинамике используются только Кельвины. Для этого к градусам Цельсия добавляют 273.15. Соответственно комнатная температура составляет 298 градусов Кельвина. Таким образом, новый параметр температуры из бытового (25 °C) превращается в термодинамический и играет большую роль.

Теплоемкость

Параметр, который связан со свойствами разных систем — теплоемкость. Некие изменения с веществом, когда оно повышает температуру, описываются параметрами:

ΔU — изменение внутренней энергии;

ΔH — изменении энтальпии.

Теплоемкость — количество теплоты (способ передачи энергии), необходимое для передачи энергии в веществе при нагревании на 1 К. Когда вещество нагрелось на 1 К, оно получило теплоту извне, поэтому, энергия не пришла просто так, а была отнята от чего-то. Таким образом, выполняется первый закон термодинамики о сохранении энергии.

Теплоемкость при постоянном давлении c_p или при постоянном объеме — c_v , различаются между собой работой, совершаемой при расширении газа. Величины измерения теплоемкости:

кДж/моль/К — мольная теплоемкость;

кДж/кг/К — удельная теплоемкость;

кДж/м³/К — объемная теплоемкость.

Теплоемкость — это свойство, которое присуще веществу. Поэтому, зная, как теплоемкость меняется с температурой, вы знаете, важную характеристику вещества. Совершенно не важно, что дальше будет делаться с теплоемкостью, она остается важным показателем.

Разные классы веществ (металлы, не металлы) обладают разной теплоемкостью и её изменением с температурой. В общем случае, теплоёмкость отражает внутреннюю структуру, и как эта структура реагирует на сообщение энергии извне, то есть, повышение температуры

Сравнение внутренней энергии, теплоты и работы

Разберем внутреннюю энергию (U), теплоту (Q) и работу (A) (таблица 1), это позволит лучше понять то, что будет дальше. В системе может содержаться внутренняя энергия, однако, главная проблема в том, что мы не знаем ее полное содержание в системе. Мы можем отсчитывать её от чего-то (например, стандартное состояние, ядерное состояние, химическая энергия), но мы не знаем точно эти состояния, поэтому содержание есть, но мы его не можем посчитать. Содержание теплоты не имеет смысла. Мы его можем иногда посчитать, например, для энергонасыщенных веществ (взрывчатка), но на самом деле, это не значит, что эти вещества действительно обладают энергией. Это значит, что при химической реакции внутреннего горения, такого вещества, за счет этого происходит изменение внутренней энергии и Q передается в каком-то виде во внешнюю систему, в результате чего происходит взрыв. Данный процесс можно использовать и во благо. Например, в Волгограде есть специальные лаборатории, которые успешно используют сварку взрывом. Поэтому, за счет взрыва, можно успешно совершать полезную работу. Если вы не хотите, чтобы система только микрофизически передала энергию за счет изменения своей внутренней энергии, то необходимо придумать устройство, которое реализует этот процесс — позволит совершить работу.

Механическая работа в системе не содержится, это так же не имеет смысла. Изменения свойств системы применимы только для U . Важно отметить, что для Q и A изменения зависят от пути, это величины, которые не являются свойствами системы. Поэтому, для U знак всегда больше нуля, так как не существует отрицательной внутренней энергии. Для Q и A , как для способов передачи энергии между системами, может быть как её поглощение, так и выделение. В термодинамике принято, что если $A > 0$, то она совершает действия над внешней системой, если $A < 0$, значит над системой совершается работа внешними силами. Связь с температурой имеют Q и A , для которых коэффициент пропорционален теплоемкости. Связи с изменением объема для U идеального газа нет, в то время как для остальных веществ, когда есть взаимодействие между молекулами, внутренняя энергия может зависеть от объема.

Таблица 1. Сравнение внутренней энергии, теплоты и механической работы

	U	Q	A _{механическая}
Содержание в системе	Неизвестно	Не имеет смысла	Не имеет смысла
Изменение, Δ	Свойство системы (d)	Зависит от пути (δ)	Зависит от пути (δ)
Знак	> 0	+ (поглощение) - (выделение)	+ (над внешними силами) - (над системой)
Смысл абсолютного значения	«остаток энергии» внутри системы	Микрофизическая форма передачи энергии между системами	Макрофизическая форма передачи энергии между системами
Связь с температурой	Зависит	Коэффициент пропорциональности — теплоемкость	Может зависеть
Связь с изменением объема	Для идеального газа не зависит	Может зависеть	pΔV при p=const (идеальный газ)

Резюме

1. Система — часть мира, в которой описываются рассматриваемые процессы. Вселенная, не может являться системой как таковой, потому как бесконечная система смысла не имеет. Когда говорят о термической смерти системы из-за увеличения энтропии, это с точки зрения термодинамики неправильный подход;

Свойства системы и функции состояния системы не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое и не зависят от времени процесса. Термодинамика занимается только такими системами, и изучает функции, которые зависят от пути перехода;

Первый закон термодинамики связывает энергию системы с теплотой и работой. Различные пути перехода с разными способами передачи энергии между системами;

Абсолютное значение энергии системы неизвестно, имеет смысл изменение энергии в ходе процесса;

Энтальпия — концептуальная функция состояния, соответствующая полной энергии системы;

Изменение энтальпии может быть рассчитано с использованием закона Гесса и применением табулированных стандартных величин.

Эндотермические реакции

Если имеется взрыв, то реакции идут с выделением тепла самопроизвольно.

Пример экзотермического процесса:

Допустим, имеется в состоянии равновесия пересыщенный раствор. При помещении в пересыщенный раствор пылинки или кристалла, происходит самопроизвольное выделение тепла.

Пересыщенный раствор — система, которая содержит растворенного вещества больше, чем нужно.

В случаях экзотермических реакций осуществляется принцип Бергто-Томсена:





В случае эндотермической реакции, вещество растворяется. Классическим примером такой реакции служит проявление черно-белой фотографии, когда тиосульфат натрия растворяется в растворе, для вымывания галогенида серебра из светочувствительного слоя. При этом процессе, отсутствует нарушение первого закона термодинамики — энергия забирается извне. Однако, вопрос, который не решается первым законом термодинамики заключается в том, что неизвестно, какие процессы пойдут самопроизвольно, а какие — нет. Первый закон термодинамики предсказывает, что процесс будет или не будет происходить. А о самопроизвольности протекания процесса говорит второй закон термодинамики.

При потерях на трении (диссипация энергии) имеются необратимые потери на тепло. Поэтому, при скатывании бруска с наклонной поверхности, не вся энергия ушла в тепло — рассеивание энергии. С точки зрения энтальпии, произошло уменьшение внутренней энергии системы.

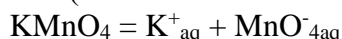
Самопроизвольные, обратимые и необратимые процессы

Самопроизвольные процессы протекают в случаях, когда:

- Потенциальная энергия переходит в тепло (диссипация, соударение тяжелых предметов);
- Диффузия в газах и жидкостях;
- Перемешивание газа.

Пример 1.

Опустим KMnO_4 (обладает дислоцирующими свойствами) в воду, при этом, вниз потечет цветная струйка. Дело в том, что кристаллическое вещество KMnO_4 переходит в раствор, который теперь содержит $\text{K}^+_{\text{aq}} + \text{MnO}^-_{4\text{aq}}$. Таким образом, раствор становится тяжелее растворителя и в поле силы тяжести, и раствор опускается на дно. Если подождать, то возникнут конвективные потоки, в результате которых весь раствор равномерно окрасится в розовый цвет. Данный процесс необратим обычными способами (без изменения свойств системы):



Пример 2.

Оксид азота II «Лисий газ», на митохондриальном уровне регулирует окислительно-восстановительные процессы. Поэтому, те, кто надышался оксидом азота (включая веселящий газ), могут получить изменение сердечной активности. В замкнутом объеме NO_2 может димеризоваться с изменением цвета с ярко рыжего на темно бурый (N_2O_4) (рисунок 1.1). При изменении условий левой и правой части, будет наблюдаться изменение цвета на противоположный. Однако если системы долго удерживать в равновесном состоянии, не меняя условий, они придут к концентрациям, которые нельзя будет изменить при помощи изменения условий.

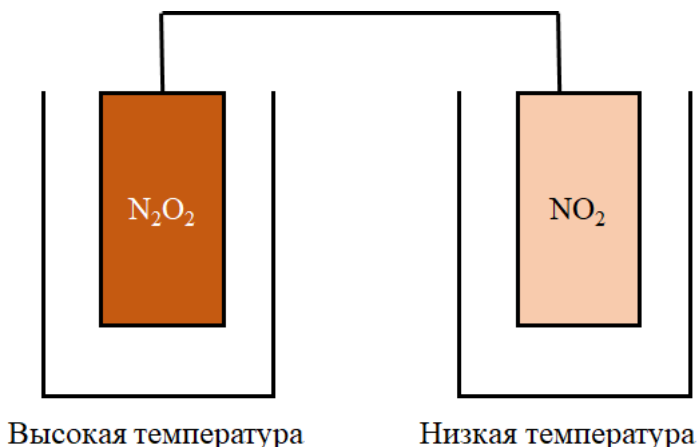


Рисунок 1.1. Визуализация примера 2

Пример 3. Перемешивание газов.

При перемешивании упорядоченной системы в неупорядоченную будет наблюдаться необратимый процесс. Иными словами, систему нельзя вернуть обратно. Для того, чтобы это сделать, физики придумали демона Максвелла. Демон Максвелла открывает заслонку только тогда, когда к ней подлетает нужная частица/молекула газа. Так, он сделает разделение газов на составляющие (рисунок 1.2.). Данный процесс возможен, но не может идти самопроизвольно. Демон Максвелла совершает работу — он поднимает заслонку. Даже если работа происходит в условиях микрогравитации, и заслонка ничего не весит, она имеет массу, которой можно придать импульс. На данном принципе работают современные диффузионные установки, которые за несколько циклов работы могут разделить газ.

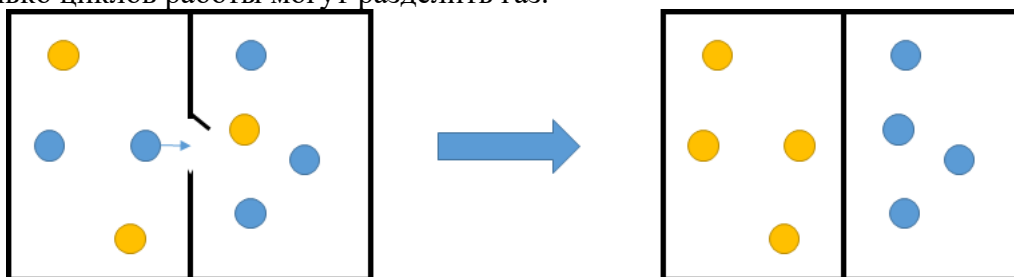


Рисунок 1.2. Перемешивание газов. Демон Максвелла

Обратимые процессы:

- Плавление и кристаллизация;
- Плавление и осаждение;
- Фазовые переходы;
- Испарение и конденсация.

Необратимые процессы (самопроизвольные, идут до конца):

- Осаждение труднорастворимых осадков;
- Сгорание топлива и др.

Работа и теплота

Различия между работой и теплотой. Возьмем аккумулятор. Если его закоротить, то он вскипит, но если взять тонкую проволочку, которая достаточно тонкая, то она нагреется и сгорит. Поэтому, почти всегда, внутреннюю (химическую) энергию в аккумуляторе легко можно перевести в тепло. Если же хотим сделать что-то более полезное, например, при помощи аккумулятора поднять какой-то грузик, то по первому закону сохранения энергии, внутри аккумулятора будут проходить химические реакции, которые приведут к разделению зарядов, которые потом пойдут по внешней цепи, и запустят вращения ротора. Этот процесс связан с тем, что энергия была передана другой системе (грузик), но работа происходит с единым большим куском чего-то, в результате чего происходит полезная работа. Ранее, это называлось как «макрофизический способ передачи внутренней энергии другой внешней системе». Если в ранее рассмотренных случаях молекулы разлетались во все стороны при нагревании, то сейчас происходит передвижение предмета за счет Q аккумулятора, который либо отдает энергию в тепло, либо совершает работу. Поэтому считается, что возможно диссипировать всю энергию в тепло без полезных изменений. Обратный процесс — превращение тепла в энергию регламентируется вторым законом термодинамики. Когда происходит переход от уровня организации молекул к уровню организации материи (высокий и организованный уровень), то возникает большое количество разных сложностей, которые регламентируются вторым законом термодинамики. Именно поэтому второй закон термодинамики всегда работает с большим количеством молекул, и только в этом случае мы имеем право его применять.

Есть огромная разница между теплом и работой и как только вы эту разницу прочувствуете вы станете понимаете второй закон, не смотря на его простейшую формулировку.

Рассмотрим машины, которые переводят внутреннюю энергию в нечто полезное — в работу. Типичным примером такой машины является тепловая машина, которая осуществляет это за счет многократного циклического процесса. Циклический процесс осуществляется по следующей схеме: в исходной точке вы идете куда-то, обходите что-нибудь и возвращаетесь обратно. За счет такого циклического процесса, за счет осуществления кругового процесса термодинамического цикла, возвращаясь в исходное состояние, осуществляется что-то полезное.

При переходе из точки 1 в точку 2, есть два пути перехода, отмеченные синим и красным (рисунок 1.3), которые не совпадают. Для термодинамики в этом цикле произошло возвращение в начальное состояние. Поэтому, для термодинамики не произошло ничего, кроме взаимодействия с внешней системой. С точки зрения физики, есть разница между площадью под кривыми, разность которых представляет работу (A). В этом цикле, система периодически переходит из состояния 1-2-3-4-1, совершая полезную работу.

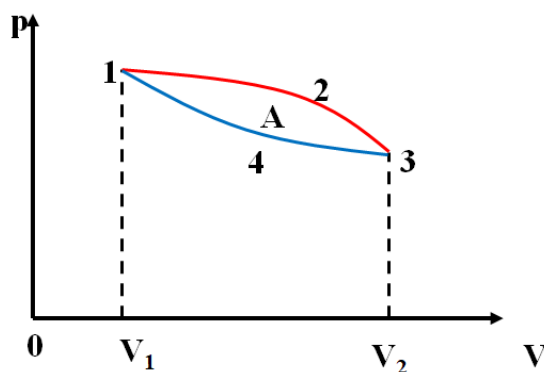


Рисунок 1.3. Преобразование теплоты в работу. Тепловой двигатель

Конкретизируем на примере работы двигателя внутреннего сгорания. Он представляет собой цилиндр, в который происходит впрыскивание топлива, топливо поджигается, происходит химическая реакция, все расширяется, что приводит к движению поршня, после чего газы уходят. На цикле, когда выходят газы, цилиндр необходимо охладить, что является главной причиной того, что автомобили часто глохнут летом.

В случае карбюраторного двигателя:

(1-2) — сохраняется объем, но повышается давление, в системе идеального газа это возможно при изменении температуры, таким образом, это точка взрыва топлива.

(2-3) — происходит изменение давления и объема — изменение температуры либо отсутствие передачи тепла.

(3-4) — объем постоянен, а давление падает — процесс охлаждения. При отсутствии охлаждения, будет меньшая площадь, что приведет в свою очередь, к меньшему объему. Поэтому, без охлаждения, двигатель либо расплавится, либо будет работать с очень низким КПД.

В случае дизельного двигателя:

(1-2) — повышение давления и снижение объема — сжатие газовой смеси.

(2-3) — увеличение температуры, при постоянном давлении.

(3-4) — охлаждение.

Оба двигателя с точки зрения термодинамики не являются хорошими, так как не позволяют получить максимальное КПД при выделении тепла.

Тепловые схемы холодильника и двигателя внутреннего сгорания, с точки зрения термодинамики, принципиально ничем не отличаются (рисунок 1.4). Двигатель внутреннего сгорания имеет горячую область (1) — область горячего. Так же, имеется область охлаждения (2, изображено синим) — среда, которая через радиатор обменивается с двигателем внутреннего сгорания теплом (Q). В середине цикла перехода тепла от горячего к холодному, малая часть уходит на работу (A). Согласно второму закону термодинамики, можно оценить конкретное значение работы, которую можно забрать. Сопутствующий процесс передачи тепла протекает без совершения работы.

У холодильника, передача от холодного к горячему телу происходит благодаря совершению работы в систему — соответственно, необходимо устройство (тепловая машина или компрессор), которое будет создавать градиент температуры.

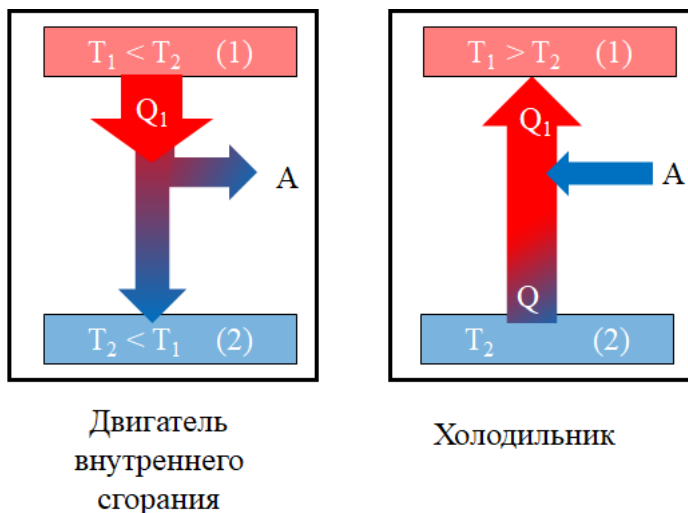


Рисунок 1.4. Тепловая схема двигателя

В обогревателях, необходимо разделение горячего и холодного потока воздуха, иначе система будет работать как холодильник. Поэтому, у кондиционеров две части: которая находится в квартире, и которая охлаждается снаружи квартиры.

Коэффициент полезного действия (КПД) — отношение работы, переданной теплоте (Q). 100 % КПД достижим при бесконечно низкой температуре охлаждения.

Фраза «более экономичный двигатель», обозначает, что цилиндр двигателя будет более горячим, а радиатор эффективнее охлаждается воздухом. Поэтому, в Формуле-1 вместо бензина используются нитропроизводные, которые при горении обеспечивают более высокую температуру.

Цикл Карно обеспечивает максимальный КПД и протекает по следующей схеме:

(1-2) — газ (рабочее тело) поглощает тепло у нагревателя;

(2-3) — адиабатический процесс, тепло на этом участке не должно потеряться;

(3-4) — изотермический процесс, отдача малого количества тепла

холодильнику;

(4-1) — без потери тепла, адиабатическое возвращение в исходную точку.

Цикл Карно обеспечивает максимальный КПД. В такой машине, за счет приближения к нулю Кельвина, либо миллиона градусов (оба процесса технически невозможны), можно приблизиться к КПД, близкому 100%.

Формулировки второго закона термодинамики

У второго закона термодинамики есть 21 формулировка. Классическая формулировка второго закона термодинамики гласит, что в *циклически* действующей тепловой машине, *невозможен* процесс, *единственным* результатом которого было бы преобразование в механическую работу *всего количества теплоты*, полученного от единственного теплового резервуара (Кельвин).

Второй вариант — невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой (Клаузиус). Чайник на холодной плите не закипает, но у него есть минимальная вероятность превратиться в лед, но так как этот процесс невозможно наблюдать, его нет.

Вечные двигатели — невозможные процессы. В нормальных странах не патентуют вечные двигатели первого и второго рода. Вечный двигатель:

1 рода — нарушают первый закон термодинамики, КПД > 100%. Работа не может взяться из ниоткуда. На самом деле, в таких случаях всегда будет дополнительный источник энергии, который не учитывается при расчётах.

2 рода — нарушают 2 закон термодинамики, но сохраняют первый (идеальный холодильник).

Энтропия

Энтропия — величина, которая непосредственно связана с Q — с микрофизическими параметрами молекул. Таким образом, энтропия — то, что непосредственно связано с молекулами. За основу берется не работа, а Q (способ передачи энергии молекул). Энтропия существует для большого количества ансамблей молекул. Параметр состояния системы.

Ввод приведенного тепла:

$$\frac{\Delta Q}{T} = \Delta S$$

где ΔQ — переданная энергия в виде тепла, T — температура.

Таким образом, можно сказать, что существует экстенсивное свойство системы S , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой:

$dS > \delta Q/T$ (самопроизвольный процесс);

$dS = \delta Q/T$ (равновесный процесс), $\delta Q = TdS$;

$dS < \delta Q/T$ (не самопроизвольный процесс);

где d, δ — «малое изменение».

В случае энтропии, T не является изменением.

Возьмем изолированную систему: $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\delta Q = 0$. В таких системах самопроизвольным процессом будет только процесс, который приводит к увеличению энтропии. Так, в закрытой системе, энтропия либо будет неизменна, либо будет увеличиваться. Поэтому, в системах массовой информации распространены ошибочные ужастики, что мы все умрем из-за тепловой гибели системы, что приведет к гибели упорядоченной системы. Закон увеличения энтропии действует только на закрытые системы, которой не является Вселенная.

Любой процесс может идти, не изменяя энтропию, либо увеличивая её (рисунок 1.5). Рост энтропии является общим свойством всех самопроизвольно протекающих необратимых процессов в изолированных термодинамических системах.



Рисунок 1.5. Закон возрастания энтропии

При переходе к открытой системе, описание протекания энтропии протекает сложнее. Например, возьмем сковороду, нальем туда масло и добавим серебрянку и поставим её на нагревательную плиту. После возникновения градиента температуры, можно будет увидеть, что система разбилась на так называемые Ячейки Беннара. Ячейки Беннара — это «ролики», на которые разбилось все пространство в результате конвекции. По отражению частичек, будет видно движение.

В термодинамике не рассматриваются открытые системы (на 1 курсе), так как это слишком сложно. За рассмотрение открытых систем, Илье Пригожину дали Нобелевскую премию. Поэтому, когда наблюдаются процессы, в которых есть упорядоченные структуры при нагревании, это уже не закрытые, а открытые системы. В равновесной термодинамике не рассматриваются открытые системы.

Реакция Белоусова-Жаботинского, открытая на химическом факультете МГУ интересна сложной кинетикой. «Химические часы» образуются в тонком слое, являются упорядоченной открытой системой.

На бытовом уровне, второй закон термодинамики известен как «Закон Мерфи», который гласит, что «если какая-нибудь неприятность может произойти, она случится». По причине того, что произойдет более приятная вещь наименее вероятно. Для химиков, он осуществляется как, «произойдет вещь, ущерб которой максимален». Самопроизвольный процесс имеет тенденцию развиваться от плохого к худшему. Если эксперимент удался, значит что-то здесь не так. Таким образом, вероятность успеха меньше суммы вероятности неудач.

Энтропия ведет себя с точки зрения создания наибольшего хаоса.

Детерминированный хаос (предсказание погоды) — слишком сложная система, которая из-за малых изменений, может привести к огромным изменениям.

Больцман ввел понятие энтропии, как меру статистического беспорядка в упорядоченной замкнутой термодинамической системе. Термодинамическая вероятность (W) состояния системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы или число макроскопических состояний, осуществляющих данное макросостояние.

Все самопроизвольно протекающие процессы, которые приближают её к неизменному состоянию, приближают её к невозможному состоянию.

При числе микросостояний 1, энтропия системы равна нулю. Таких систем практически нет. Конфигурационная энтропия связана с информационной энтропией — событие, которое не несет информационного повода, не может быть озвучено. Данные вещи сопровождаются флуктуацией — неожиданное состояние, которое приведет к осуществлению какого-либо процесса.

Наиболее вероятное состояние характеризуется максимальной S , потому как число хаотичных состояний максимально. Количество упорядоченных состояний минимально. Если уменьшить систему, то в ней пропадает понятие максимальной вероятности (малое количество состояний) и флуктуаций. Поэтому, когда энтропия рассматривается в малых системах, возникают парадоксы.

Обобщим полученные данные. Энтропия:

Тепловая координата, фактор емкости, подобно объему ($A = p\Delta V$);

Мера вероятности состояния системы;

Функция состояния системы, позволяющая определить направление протекания процессов в системе;

Произведение TS является мерой связанной энергии системы, которая ни при каких условиях не превращается в работу.

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$ — самая благоприятная ситуация;

$\Delta H > 0, \Delta S < 0$ — самая неблагоприятная ситуация;

$\Delta H > 0, \Delta S > 0$ — процесс может протекать при $\Delta H < T\Delta S$;

$\Delta H < 0, \Delta S < 0$ — процесс может протекать при $\Delta H > T\Delta S$.

Постулат Планка и дефектообразование

Для подсчета абсолютного значения энтропии, используется постулат Планка (третий закон термодинамики): энтропия идеального кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю. Это не точное утверждение. Наиболее точно утверждение Нернста, которое гласит, что «производная теплового эффекта по температуре стремится к нулю с понижением температуры».

То есть, если в постулате Планка вводится значение, то Нернст говорит о стремлении к нулю, что наиболее корректно. Исходя из этого, можно оценить значение энтропии при 0 К.

Энтропия меняется при фазовых переходах. Согласно правилу Трутона: «мольное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения (1 атм.) составляет около 21-22 э.е.», (э.е. — энтропийные единицы).

Таким образом, меняется количество состояний, при переходе из одной системы в другую. Например, при переходе из кристаллического вещества в жидкое, происходит переход из упорядоченной кристаллической решетки, в водную фазу, в которой нет упорядоченности.

Термокрашки, которые претерпевают фазовый переход с изменением цвета используются для визуализации теплового изменения. Например, по причине того, что металл раскаляется и начинает светиться при 500 °С, а обжечься можно при 100 °С.

Дефектообразование: в йодиде серебра при нагревании, возникает подвижность ионов серебра. Таким образом, при некой температуре образуется проводник серебра. При дальнейшем нагревании, начинает двигаться I, и йодид превращается в лужу, таким образом, завершается фазовый переход.

Лекция 2. Химическое равновесие

Равновесия в растворах и не только

Смысл химических равновесий в том, что ничего не меняется, но его можно сместить, что приводит к образованию нового равновесия. Поэтому, необходимы инструменты, которые позволят математически рассчитать состояния равновесия. Для этого существуют свободная энергия и константа реакции.

Энтальпийные и энтропийные факторы

Рассмотрим, как смещается равновесие.

Если имеются энтропийные и энтальпийные факторы, которые обуславливают протекание процесса, то самопроизвольность происходящего процесса, определяется тем, насколько сильно в процессе стремление к уменьшению энтропии (насколько ΔH отрицательно). Соответственно, желательно, чтобы увеличилась энтропия ($\Delta S > 0$):

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ — самопроизвольная: $C(тв.) + O_2(г) = 2CO(г)$ (реакция сгорания алмаза/графита, происходит образование газообразного продукта с увеличением их молей);

$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ — не самопроизвольная: $3O_2(г) = 2O_3(г)$ (гроза, формирование озона, протекает только по принуждению);

$\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ — при высоких T : $CuO(тв.) = 4Cu(тв.) + O_2(г)$;

$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ — при низких T : $2NO_2(г.) = 2N_2O_4$ (димеризация NO_2 , обесцвечивание (рисунок 1.1)).

Энтропия увеличивается при:

- плавлении (разрушение упорядоченной кристаллической решетки);
- испарении (разрыв межмолекулярных связей, увеличивается количество микросостояний);
- Возгонка;
- Растворение твердых/жидких веществ (перемешивание молекул, увеличивается число микросостояний);
- Усложнение химического состава ($Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2O_4 \rightarrow Mn_2O_6$). Суть не в увеличении количества атомов в молекуле, а в изменении симметрии решетки (порядка в расположении атомов), изменение энтропии слабое;
- Образование газообразных веществ (увеличение количества по молям газообразных веществ приводит к увеличению энтропии);
- Загрязнение веществ/внесение дефектов (например, бомбардировка участка стекла/кристалла гамма-частицами, либо загрязнение «чистых» веществ, примеси других веществ в которых не более 10-9 %);
- Образование рыхлых кристаллических структур (алмаз, графит, наноалмаз, энтропия меняется за счет изменения расположения атомов);
- Аморфизация кристаллических веществ (SiO_2 представляет собой более упорядоченную структуру, чем кусок стекла);
- Нагрев веществ (естественный неизбежный процесс, говорить об отсутствии изменений температурной энтропии можно говорить только в условиях приближений, так как это утверждение не верно).

Характеристические функции равновесия

С термодинамической точки зрения для определения равновесия, необходимо ввести характеристические функции. Характеристические функции — функция состояния системы, посредством которой или её производных (первая, вторая), может быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (U , H , S).

В предыдущей лекции для энтропии (S) был разобран только случай простой системы, в которой энтропия может возрасти или не меняться ($S = 0$). Однако, химиков изолированные системы интересуют мало. Большой интерес представляют случаи, когда может быть осуществлен обмен веществом или энергией, но не для открытой системы. Открытые системы не рассматривают в связи с большой сложностью и большим количеством взаимодействий между системами.

Для такой системы, необходимо получить потенциал из первого и второго закона термодинамики. Для этого, рассмотрим известный пример — если взять кока-колу, бросить в нее ментос то таблетка начнет раздуваться за счет химической реакции. При этом (рисунок 2.1), происходит увеличение объема и образуется другое состояние системы, где произошла химическая реакция, с изменением внутренней энергии. Но у нас изменился объем, а мы предполагаем, что внешний «шарик» (граница системы) эластичен, соответственно, изменилось и давление и была совершена работа по растяжению системы. Кроме упругой энергии, существуют так же поверхностные силы и поверхностный потенциал, которые обычно не учитываются при расчетах для упрощений. Однако, с термодинамической точки зрения, будем учитывать только работу по расширению, остальные параметры будем приравнять к нулю.

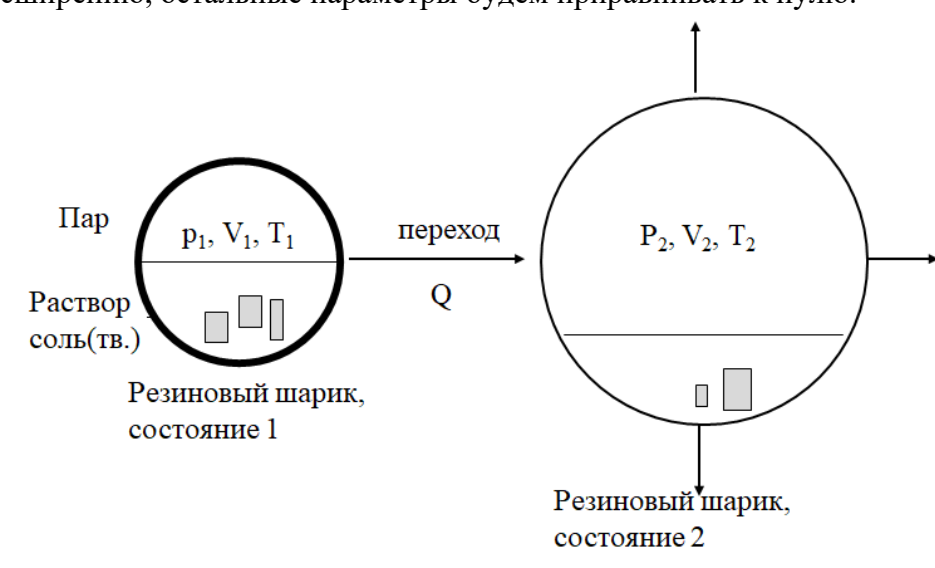


Рисунок 2.1. Типы работ

В итоге, при изменении системы из состояния 1 в состояние 2, изменилось U , давление фиксировано, произошла механическая работа расширения против внешних сил ($A_{\text{расш.}}$), работа растяжения оболочки (W) и работа перераспределения веществ (E). Если учитывать всё это, то получится уравнение Гельмгольца (ΔF).

Из первого закона термодинамики, изменение теплоты сопровождается изменением внутренней энергии, перераспределением силы и внутренних веществ:

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E \xrightarrow{(W=0)} Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{хим.}} \xrightarrow{\Delta S = Q/T \text{ (II закон термодинамики)}}$$

$$T\Delta S = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{хим.}}$$

Теперь, упростим систему, пусть $W = 0$, тогда это будет химическая работа. Введем второй закон термодинамики, что приведет к появлению $T\Delta S$. Сделаем ещё одно упрощение, выделим отдельно химическую работу:

$$-A_{\text{хим.}} = \Delta U + A_{\text{расш.}} - T\Delta S$$

Для $A_{\text{расш.}}$, фиксируем температуру и объем, имеем:

$$-A_{\text{хим.}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$$

где ΔF — энергия Гельмгольца. Часто используется в физике конденсированного состояния. TS из энтропии ни при каких условиях не может быть превращена в работу, это некая связанная часть энергии, в то время как ΔF , это та часть энергии, которая может быть превращена в механическую работу.

Энергия Гиббса

Энергия Гиббса отличается от энергии Гельмгольца важным допущением — фиксируется не объем, а давление (что более важно для химиков). Другое название — изобарно-изотермический потенциал:

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

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

Свободная энергия — часть энергии, которую можно получить из системы для получения полезной работы.

Чтобы запомнить взаимосвязь компонентов, существуют мнемонические правила, так, таблицей 2.1. можно пользоваться, по следующей схеме: $U + pV = H$, $U - TS = F$, $U + pV - TS = G$.

Таблица 2.1. Мнемонические правила

	-TS	
+pV	U	F
	H	G

Ранее, мы вводили энтропию, как функцию состояния системы, поэтому, F , так же будет рассматриваться для больших систем, а не для одного атома — то есть системы, в которых можно работать с группами больших чисел.

Некоторые свойства «Свободной энергии»:

- Абсолютное значение неизвестно (из-за наличия в формуле U), поэтому считается изменение в процессах;
- Функция состояния, комбинация параметров системы (U , S , T , p , V);
- Аддитивное изменение энергии Гиббса в ходе протекания реакции.

Можем посчитать по изменению температуры. Используя температурные таблицы, составляются таблицы изменения ΔG по которым можно предсказать изменения большинства реакций, даже не зная их равновесных состояний. На сегодняшний момент, такие таблицы представляют собой огромные базы данных, находящихся в открытом доступе;

- Данный параметр может быть применен к неизолированной системе, в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций. При рассмотрении G фиксируется температура и давление;
- Объединяет энергетические и энтропийные характеристики.

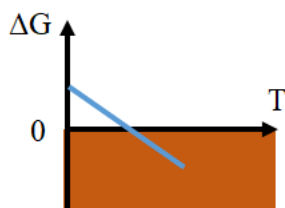
Таким образом, потенциал Гиббса является универсальным и удовлетворяет первому и второму закону термодинамики, которые нельзя нарушить. Потенциал Гиббса крайне удобен при расчетах.

Параметр для произвольных систем (рисунок 2.2):

$\Delta G \leq 0$, самопроизвольный процесс

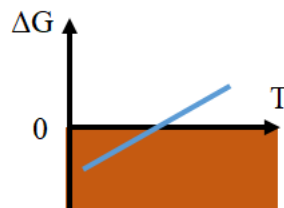
$\Delta G > 0$, однако, учитывая, что это не противоречит второму закону термодинамики, это значит, что процесс не пойдет самопроизвольно.

$\Delta G = 0$ — состояние равновесия, параметры системы стабильны. Самый важный параметр, так как из состояния равновесия можно вывести другие термодинамические величины.



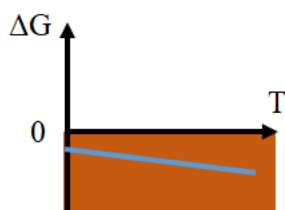
$\Delta H > 0, \Delta S > 0$

Реакция идет при высоких T



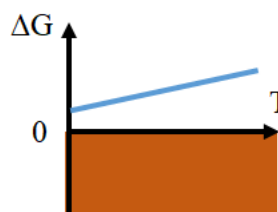
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$

Реакция идет при низких T



$\Delta H < 0, \Delta S > 0$

Реакция идет при любых T



$\Delta H > 0, \Delta S < 0$

Реакция НЕ идет при любых T

Рисунок 2.2. Случаи развития ΔG — показатель движения системы, который зависит от температуры. ΔG всегда отрицательно

Компьютерный расчет изменения энергии Гиббса, происходит благодаря поиску максимумов и минимумов химической реакции. В многомерном пространстве строится профиль, по которому происходит поиск локальных минимумов и максимумов (метастабильные равновесия).

Метастабильное равновесие — состояние, которое существует очень долго. Его можно изменить, только если можно перебросить систему в глобальный минимум, который является истинным равновесием.

Для термодинамики не существует понятия времени, поэтому она не рассматривает бесконечно долгие процессы. Поэтому, наблюдаемые в природе процессы существуют в некоем состоянии равновесия, хоть совершенно равновесных систем нет. Это легко спутать с ложным равновесием, которое связано с медленной

кинетикой, например, алмазы в присутствии кислорода воздуха должны окисляться, но мы этих процессов не замечаем, поскольку это крайне медленный процесс.

Лабильная система — процесс, в котором равновесие может быть изменено, при самопроизвольном процессе малого смещения по параметрам.

Например, фламинго является примером адиабатической системы, а не равновесия, поскольку, когда он стоит на одной ноге, он минимизирует теплообмен с окружающей средой, в то время как вторую лапу греет об тело (лабильное равновесие, которое может быть легко нарушено).

Некоторые понятия об энергии Гиббса

Равновесие — состояние системы, в которой протекают химические реакции, но количество веществ не зависит от времени, потоков массы и энергии. В школьной программе, это называется «динамическим равновесием».

Количество веществ, которые можно определить в системе не зависит от времени. Для биологических систем данные правила так же действуют. В случае газообразных систем, концентрации удобно выражать в парциальных давлениях. При фиксированных состояниях, можно взять соотношение веществ системы и получить таким образом, константу равновесия.

Следствие из второго закона термодинамики: смещение химического равновесия может произойти при смещении температуры.

Раствор CoCl_2 содержит его ионы и растворитель (полярные молекулы воды). При добавлении некоего дополнительного иона (HCl) происходит изменение окраски (изменение оптических свойств вещества). При нагревании, раствор синее — у образца имеется две точки равновесия. Для предсказания этих равновесий, вводят производную от энергии Гиббса.

По смыслу, энергия Гиббса представляет собой аддитивное разбиение на те потенциалы, которые образует, поэтому, химический потенциал — то, что связано с веществом/компонентом, характеризующим систему:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

где n_i — количество i -го вещества, μ_i — химический потенциал i -го вещества.

Основная задача теории химического равновесия — исходя из экспериментальных (и справочных) данных, при произвольных температуре и давлении, предсказать равновесный состав (включая фазовый) сложных смесей веществ, в которых может протекать большое число химических реакций.

Химический потенциал вещества равен мольному приращению изобарного потенциала смеси при добавлении к ней i -го компонента (объем смеси велик или добавка мала, парциальный мольный изобарный потенциал). Показывает тенденцию (выражает количественно при обратном процессе) перехода из одного состояния в другое.

Система находится при фиксированном давлении и температуре, после добавления в неё какого-либо i -го вещества, происходит изменение, за которым наблюдаем по изменению ΔG , из которого можно определить химический потенциал системы. Таким образом, ΔG — мольное приращение изобарного потенциала в системе СИ системы при добавлении i -го компонента. Объем смеси велик, добавки малы и

парциальные моли изобарного потенциала невысоки, так, он показывает тенденцию перехода одного вещества в другое.

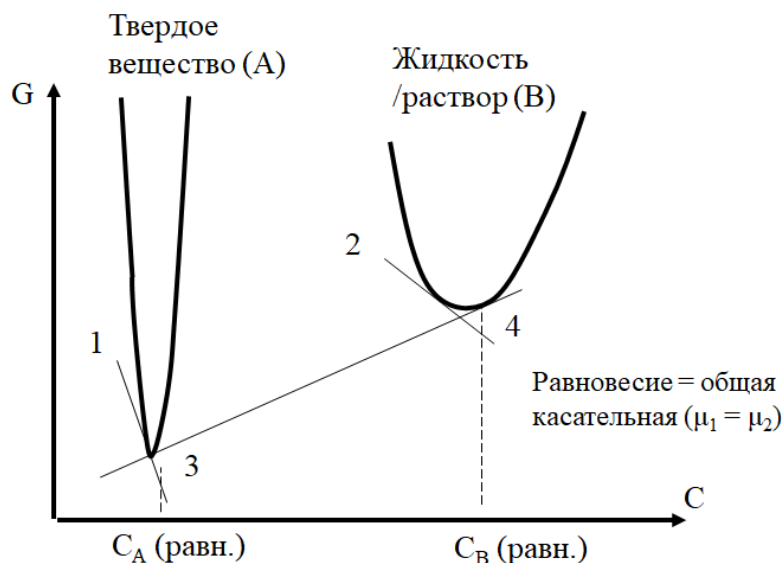


Рисунок 2.3. Графический образ химического потенциала для равновесной системы (пояснения в тексте)

Для энергии Гиббса, у которой неизвестно абсолютное значение, то есть, неизвестно, где находится $\Delta G=0$, мы можем нарисовать узкую кривую для вещества А (рисунок 2.3, твердое вещество А) (на всей кривой есть одно и то же вещество А). По оси Х отображен состав. Для жидкости, более широкая узкая кривая, так как у нее может меняться состав. Это значит, что мы достигли состояния равновесия для твердого вещества А и жидкости. То есть, как только их привели в физический контакт, между ними начался переход составляющих, который будет происходить до полного исчезновения. В равновесном состоянии, химические потенциалы в веществе А и В, будут одинаковы, то есть, математически, касательные будут одинаковы. Касательная — это частная производная энергии Гиббса вещества системы или фазы по аргументу (в данном случае, концентрация).

В состоянии равновесия отсутствует движущая сила. Изменения происходят при $\Delta G > 0$.

В бытовом случае, можно применить графический образ химического потенциала для NaCl. При растворении NaCl до достижения состояния насыщенного раствора (раствор В). В этом случае, состав жидкости поменяется на столько, что чистый растворитель будет забирать и Na^+ и Cl^- и больше не будет растворять. Это значит, что химический потенциал воды и NaCl достигнет значения NaCl в NaCl, в который добавили немного воды.

При расчете ΔG , её необходимо расщепить на те компоненты, из которых состоит система, для этого и возникает химический потенциал. В физике используется величина ΔG системы. В химии же, смешивают вещества, и важно знать, какое из них больше отвечает за протекание реакции, то есть, важно знать, как сделать так, чтобы реакция прошла до конца. Этого нельзя сделать, если не оценить вклад каждого

реагента/продукта термодинамически. Поэтому, в химии, химический потенциал очень важен, это та часть энергии Гиббса, в которой каждый элемент отвечает за каждый реагент или продукт.

Химический потенциал (μ) состоит из двух важных частей:

$$G = \sum_i (\mu_i^{0'} + RT \ln x_i) n_i$$

Первая часть, это некая стандартная величина, которую можно рассчитать при второй части $RT \ln x_i = 0$. Для этого логарифм превращают в ноль, то есть, необходимо превратить x в 1 (x — это концентрация, активность). Поэтому, выбирая стандартное состояние, можно протабулировать эти величины. Табуляция позволяет рассчитать, как ΔG будет меняться от температуры и при изменении концентрации.

Таким образом, химический потенциал, это специально созданная аддитивная по компонентам функция. Для сохранения аддитивности, в случаях, когда будет взаимодействие молекул (исключение — идеальные газы), вводят новую компоненту для вкладов новых компонентов системы.

Активность (для газов используется понятие аддитивность) — «реальные», «кажущиеся» или «проявляющиеся» концентрации и парциальные давления, которые позволяют суммировать ΔG , используя формулы химического потенциала системы. Активность разбавленных растворов совпадает со значением активности. Учитывая, что все системы неидеальны, для них есть отклонения, полученные при использовании методов определения концентрации. Для устранения этих отклонений, используют экспериментальные (физические) расчёты, которые позволяют, например, определить при каком соотношении, бензин перестанет смешиваться с водой, так как их парциальное давление будет равновесным. Либо, при смешивании 100% серной кислоты с водой в соотношении 1:1 будет очень низкое давление паров, которое будет сильно отличаться от ожидаемого, так как вода превратится в гидроксоний, что не даст ей улететь из раствора. Поэтому, для воды можно посчитать только активность, но не концентрацию.

Значения активности некоторых веществ:

- Чистый газ — его парциальное давление;
- Идеальный газ — 1;
- Твердые фазы химических реакций (концентрация вещества самого в себе) — 1;
- Разбавленный раствор (труднорастворимые осадки) — равна концентрации растворенных веществ.

По измерению зависимости активности от приведенных концентраций, можно посчитать коэффициенты, в которых скрыта степень отклонения от химической системы (то есть, отклонения от идеальности). Данный коэффициент дает понять, когда в системе началось взаимодействие. Это инструмент работы со сложными системами.

Если стекло долго держать над высокой температурой, то оно помутнеет, так как расслоится на участки, в которых будет увеличиваться концентрация отдельных компонентов. Обычно, перемещение вещества идет по градиенту концентраций. В случае со стеклом, локально увеличиваются концентрации компонентов веществ (концентрация в разных местах разных оксидов). Данный парадокс исчезает, при расчете процесса через активности, где будет наблюдаться нормальный градиент химического потенциала. Расслаивания стекла происходит, когда наблюдается

«гомологичная» любовь, градиенты концентраций одинаковых веществ растут, что приводит к их локальному увеличению в одном месте.

Выбор стандартного состояния, возможен при следующей записи:

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{a=1} + RT \ln a_i,$$

когда в стандартном состоянии и приближении к нему, активность должна совпадать с мольной долей компонента.

При переходе к разбавленным растворам, уменьшение концентрации растворенного вещества не должна сопровождаться ни энергетическим эффектом, ни изменением парциального мольного объема, ни другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия. Для растворенного вещества при малых концентрациях, химический потенциал будет совпадать с активностью. Это позволяет находить значение химического потенциала, для некоего давления (так как ΔG это изобарно-изотермический процесс). У стандартного состояния температуры нет.

Важно понять, для каких веществ/состояний легко посчитать стандартное состояние (когда необходимо получить 1). Для идеальных систем, это чистое вещество, для тех, где есть дефекты, это более сложное вещество.

Методы расчета активностей

При использовании методов, позволяющих прозондировать, что находится внутри сложных систем и в каких отношениях, используются несколько подходов. Основные методы расчета активностей:

- Распределение компонент между несмешиваемыми жидкостями (например, в системе бензол + вода + йод, йод распределится определенным образом между водой и бензолом. Учитывая молекулярную природу йода, он будет предпочтительнее располагаться в бензоле. По соотношению концентраций можно оценить активность, по тому, как перестанет переходить йод из одной системы в другую, можно будет посчитать значение активности, зная концентрации йода. Например, исходя из моделей идеального газа);
- По (изменению) давления пара над жидкостью (при добавлении тонкой струйки воды в серную кислоту, давление паров резко уменьшится. Это используется для высушивания вещества. В данном случае, кажущаяся активность и концентрация не совпадают);
- По понижению температуры замерзания растворов (соли + вода, спиртовые градусники);
- По формулам теории электролитов (самый полезный и распространенный способ);
- По электродвижущей силе.

Активность входит во все основные выражения химической термодинамики и не только.

Степень протекания реакции:

$$\zeta = -\Delta n_i / \nu_i = \zeta \Delta n_j / \nu_j$$

Закон действующих масс Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_i (\mu_i^0 / RT)} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_{1*}} \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_{1*}} \dots}$$

Константа K^0 равна продуктам давления, отвечающая коэффициентам при химических реакциях. Если хотим сместиться от стандартного состояния, необходимо преобразовать формулу к виду изотермы реакции Вант-Гоффа:

$$(\Delta_r G)_{p,r} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1})^{v_{1*...}}}{(p_{A1})^{v_{1*...}}}$$

При увеличении давления, константа газового равновесия не изменится, но выход продуктов уменьшается, то есть, равновесие смещается влево — в сторону уменьшения объема.

При анализе констант необходимо всегда уточнять, из чего именно выводилась константа (активности, давления, концентрации). Константы, выраженные через разные величины, не будут целочисленно совпадать.

Зависимость константы равновесия от температуры

При перезаписи константы в виде:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R},$$

появится возможность разложить энергию на энтальпийный и энтропийный член. На узком диапазоне температур строят линейный график, который в месте пересечения осей будет характеризовать значения энтропии и энтальпии.

Уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$$

При $\Delta H = \text{const}$:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + c$$

Определение константы часто происходит с ошибками, поэтому чаще по углу наклона определяют ΔH (рисунок 2.4). Линеаризацию проводят в стандартных температурах.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

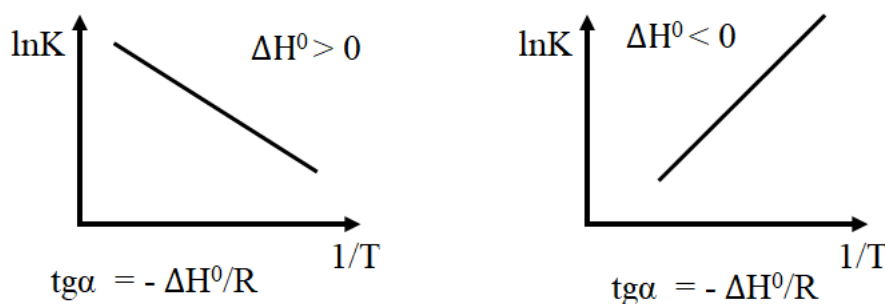


Рисунок 2.4. Температурная зависимость константы

Экспериментальное определение констант равновесия:

- Статистические методы — достижение равновесия при постоянной температуре и закалка с быстрым химическим анализом;
- Динамические методы (для быстрых реакций) — использование *in situ* (физических, спектральных и др.) методов анализа;
- Измерение давления — изменение числа молей реагентов (при постоянном объеме);
- Измерение плотности (при постоянном давлении);
- Прямое измерение потенциального давления — использование мембран и специальных датчиков;
- Измерение теплопроводности;
- Измерение электродвижущей силы;
- Расчет и моделирование;

Основные свойства констант равновесия:

1. Безразмерны.
2. Не зависят от:
 - 2.1. исходного состояния смеси;
 - 2.2. присутствия катализатора.
3. Зависят от:
 - 3.1. температуры (всегда);
 - 3.2. давления (кроме идеальных газов);
 - 3.3. растворителя.
4. Значение константы зависит от выбора стандартного состояния.

Равновесия и константы равновесия, определяющие параметры (активность, давление...), связаны с изменением энергии Гиббса.

Принцип смещения равновесия гласит, что если на систему, которая находится в условном равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия изменению, и то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия. Соответственно, положение равновесия сместится в том же направлении (принцип Ле-Шателье-Брауна).

Грубо говоря, система сопротивляется всеми возможными способами, и минимизирует свою энергию, модифицирует химические процессы.

Лекция 3. Фазовые равновесия, диаграммы

Электродные процессы

Чтобы понять почему важны фазовые отношения и диаграммы. Для примера, возьмем старую, ржавую машину. Это явный пример коррозии металла. Гигантские потери связаны с гибелью металла, это наглядно отражает состояния равновесия, которые происходят с металлом и окружающей средой. Чтобы машина не «умерла», у неё оцинковывают днище. В более простом примере, можно взять прочное и легкое ведро из металлического титана и пользоваться им. Вопрос в том, зачем цинкуют металлические ведра, ведь цинк — очень активный металл? Дело в том, что, если будет контакт железа с водой, цинк будет этому препятствовать и примет весь «удар» химической реакции на себя. Если рядом с железом в присутствии воды есть металл, то он переходит в возбужденное состояние, и электрон переходит на него — возникает некий избыточный потенциал, который препятствует возникновению окислительно-восстановительных процессов, пока не исчезнет «жертвенный» металл (цинк).

Введем два простых определения — катод и анод, которые зависят от происходящих вокруг процессов зарядки и разрядки. Предварительно, назовем их электроды. Если в контакте есть два металла, которые делают что-то самопроизвольно (самопроизвольный процесс, протекающий с понижением энергии Гиббса). Электрод, на котором протекает процесс окисления (отток электронов) — анод. Электрод, на котором идет обратный процесс — восстановления — катод. Соответственно, если принять такую схему, то, как только поменять систему наоборот (электролиз воды, не самопроизвольный процесс), они поменяются местами. При самопроизвольном процессе, схематически, слева записывают катод, справа анод. Простейшая схема электродного процесса представлена на рисунке 3.1.

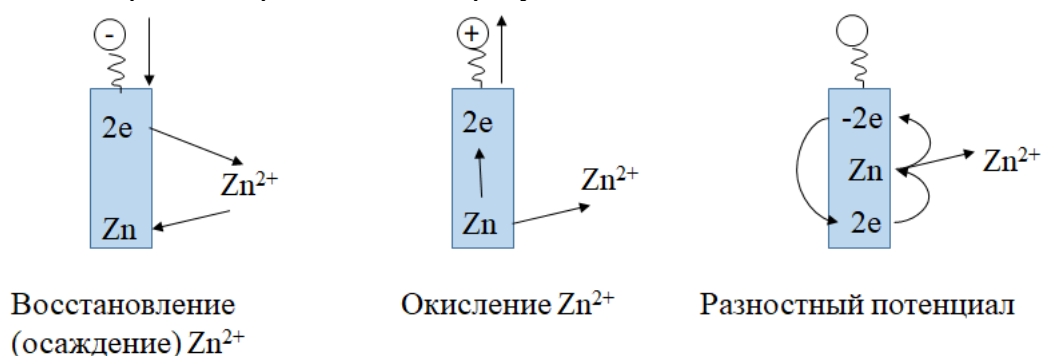


Рисунок 3.1. Электродные процессы

Возьмем для примера, эксперимент с последовательно соединенными яблоками. При их последовательном соединении, они способны зажечь лампочку. Только лампочка загорается не из-за того, что в яблоках есть энергия, а из-за того, что электроды представляют собой разные металлы. Например, если цинк как активный металл и медь как неактивный металл привести в контакт с жидкой средой, то Zn²⁺ отдает электроны в электронный газ, которые скапливаются вокруг кристаллической решетки. Таким образом, при присоединении таких электродов к одному яблоку будет наблюдаться разность потенциалов, а не ток. Для того, чтобы зажечь лампочку нужно много яблок, так как тут важна площадь.

При помещении металла в некое окружение, с его поверхности может уходить ион. Например, при помещении цинка в воду, вокруг его поверхности будут скапливаться ионы цинка. Это будет означать что из-за сохранения заряда возникнет избыток электронов вокруг его пластины. В случае с медью будет наблюдаться аналогичный процесс с образованием отрицательного заряда вокруг пластинки меди. При их соединении возникнет соединение (взаимодействие) двух разных систем. Оба металла будут продолжать выделяться в воду, но будут двигаться так, чтобы уравновесить систему. По проводнику идут электроны, соответственно, баланс заряда обеспечивается тем, насколько много от цинка оторвалось Zn^{2+} и сколько пришло Cu^{2+} . Соответственно, для меди будет наблюдаться обратный процесс. Обмен определяется тем, на сколько получается выигрыш в энергии Гиббса. Данный процесс можно измерить за счет наличия потока электронов, который можно зарегистрировать.

Для определения некой начальной точки, как и в случае стационарного состояния, мы должны задать это состояние. Чтобы задать систему, в которой есть нулевой потенциал, мы создаем стандартный водородный электрод. В нем используется платиновая губка с очень большой площадью поверхности. Платина обладает свойством сорбировать молекулярный водород на поверхности и способствует его расщеплению на атомы. Это нужно для того, чтобы на основе реакции H_2 , превращающегося в H^+ , реализовать некую стандартную систему (электрод), в которой можно при соединении этого электрода с пластинкой, принять возникающий потенциал за реперную точку, от которой можно отсчитать потенциал любой другой системы.

Пусть, имеется сосуд с 1М серной кислоты. Считается, что при этой концентрации происходит первая стадия диссоциации, при которой концентрация ионов водорода такая же, как ионов кислоты. При продувании платиновой пластинки, получается образование протона за счет его переноса во внешнюю цепь. Потенциал такого электрода принято считать нулем при его активности = 1. Такая активность достигается за счет кислоты и тем, что водород продувается с неким давлением.

Уравнение Нернста

Уравнение Нернста определяет, что некий потенциал, который можно измерить гальванометром, будет зависеть от величины, определяющей температуру, F и активности водорода.

$$E = \frac{RT}{F} \ln a = -2.303 \frac{RT}{F} \ln pH$$

Давление водорода — то, что описывает равновесие с газовой частью, а активность водорода, это его концентрация и принимаем при этом, что в 1М растворе серной кислоты она равна 1. Величина 2.3 возникает при переходе от рудиментарного логарифма к десятичному логарифму. Дальше, активность преобразуется в рН. При активности = 0, рН = 0. Всё описанное, представляет собой постулаты, которые позволяют описать реперную точку.

У стандартных электродов, очень стабильные потенциалы, но именно стандартный водородный электрод принято использовать за точку отсчета.

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \xrightarrow{298K} E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log_{10} \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E — стандартный потенциал электрода, то, что измеряется относительно водородного электрода. Если будет измеряться электродом, у которого потенциал не ноль, то E будет некоей логарифмической суммой этой пары потенциалов.

Для определения стандартного потенциала, величина дроби будет равна 1. Ox — окисленная форма, Red — восстановленная форма, a и b — потенциалы реакций, n — число электронов, которая участвует в полуреакции (описывает процесс окисления-восстановления только для одного металла, его значения будет зависеть от того, какой элемент выбран для рассмотрения), F — величина равная произведению заряда электронов на моль электронов (постоянная Фарадея) = 96500 Кл/моль, описывает переход моля электронов.

Многие твердофазные процессы, которые описывают твердые процессы, так же описываются при помощи уравнения Нернста. Например, можно предсказать, каким металлом надо покрыть железо для защиты. Именно поэтому, машины не рекомендуется покрывать золотом, так как система золото-железо разрушится.

Стандартный водородный потенциал составляет -0.76В для Zn и 0.34В для Cu. Если их сложить, то возникнет батарейка, однако, для этого важна площадь электродов, поэтому в настоящих батарейках делают огромную площадь электродов (фольга, свернутая в клубок), для возникновения большого тока с тем же потенциалом.

$$\Delta H = \Delta G = T\Delta S = -nFE + T^0\Delta S, \quad \Delta S = nF \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_p$$

Конечное выражение для ΔH определяется изменением энтропийного вклада, который определяется изменением потенциала при температуре.

Особенности:

- В достаточно разбавленных водных растворах, концентрацию воды можно считать постоянной величиной, поэтому она не фигурирует в знаменателе дроби, но в неизменном виде входит в состав константы E^0 (стандартный потенциал).
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимое вещество, то его концентрация, будучи так же постоянной величиной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста (большинство стандартных электродов использует малорастворимые вещества).
- Для металлических электродов, то есть, для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы одного и того же металла, уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе.
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимый в воде газ (H_2 , O_2 , N_2 и т.д.), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление (как только газ будет находиться в состоянии равновесия, то вместо его растворимости можно использовать активность. В случае других газов, они переходят в образование новых веществ в растворе).

Одна и та же реакции в воде и не в воде будет протекать по-разному, так как будет иметь другое E^0 .

Стандартные электронные потенциалы

Металлы, которые вытесняют водород из кислот, осуществляют химическую полуреакцию, одна из которых вытесняет водород, а вторая восстанавливается. По значению электронного потенциала можно определить, что пойдет в реакции. Например, если сравнить железо (-0.44) и медь (0.34), то медь из растворов будет вытесняться железом.

Для любых процессов, где есть перенос электронов, можно осуществлять расчёт определения потенциала.

Реакция поедания глюкозы бактериями происходит благодаря выигрышу в 0.3 мВ со стороны бактерий.

Диаграммы Фроста

Диаграммы Фроста рассчитаны для 0 (кислая среда) и 14 (щелочная среда). В случае, когда точка для некоего состояния находится во впадине, значит есть некое устойчивое состояние. Две соседние формы при взаимодействии будут приводить к образованию устойчивого состояния.

Если точка находится на вершине, то будет выгодна реакция диспропорционирования — распад вещества.

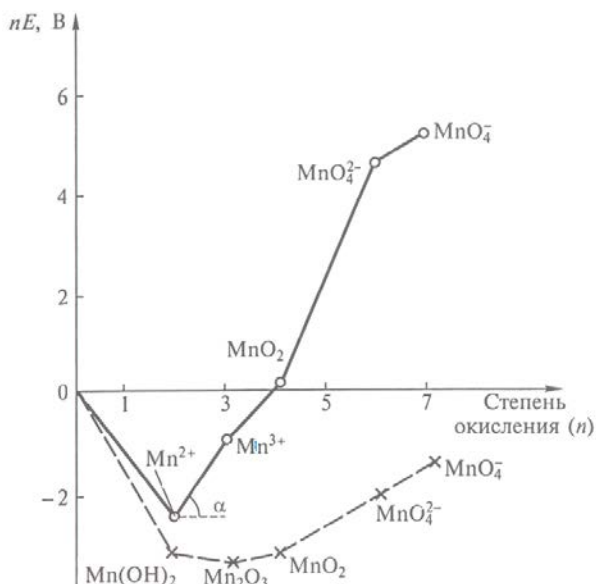


Рисунок 3.2. Диаграмма Фроста для марганца (прямая — pH=0, пунктир — pH=14)

Гетерогенные системы

Любая гетерогенная система, как правило является сложной и состоит из нескольких компонентов и фаз. «Гетеро» — значит есть несколько разделов/фаз, которые нужно маркировать, чтобы получить границу. Существуют системы, которые различаются по химическому составу, но не имеют четкой границы, это не гетерогенные системы. Если взять кока-колу и бросить в нее кубик льда, то границей фаз будет образовавшаяся прослойка из газов. Соответственно, есть граница жидкое-твердое, жидкость газ. В данном случае, можем выделить такие фазы, как лед, газ и жидкость, это некие наблюдаемые процессы. Тем не менее, мы не можем описать состав, хоть и можем выделить визуальные части. Поэтому, необходимо знать минимальное

количество веществ, которые входят в систему (вода, сахар (или сахарозаменители, вызывающие рак у домашних животных), H_3PO_4 , кофеин, CO_2). Все эти вещества (либо другие — C , O_2 , P), нужно знать, чтобы описать состав всех образовавшихся фаз.

Если взять много льда и подождать много времени, то время достижения равновесия будет очень долгим, потому как лед должен будет содержать все компоненты исходной системы (согласно определению химического потенциала — пока они не выравнены, равновесия нет).

Элементы — совокупность атомов.

Вещество — совокупность элементов определенного химического состава.

Фаза — совокупность всех гомогенных частей гетерогенной системы с одинаковым составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными свойствами.

Неточность может возникнуть при определении совокупности, как отдельных частиц, так и кусочков. При этом, «кусочки», по определению, рассматриваются как маленькие части, уже имеющих границу фаз. Поэтому, необходимо запомнить, что фаза ограничена четкой границей, через которую идет перенос энергии и термодинамических параметров. Так же важно понимать, что при помещении камня, или его раздробленных частей в раствор, будет наблюдаться одна и та же фаза в обоих случаях. Так же, важно, что каждая из гомогенных частей (имеет один и тот же состав и одни и те же параметры), при помещении в невидимую оболочку с огромным давлением, это будет та же фаза, но при иных условиях.

Другой вариант фазы — это часть равновесной гомогенной системы. Можно сказать, что это совокупная часть, ограниченная некой границей. Далее, будем понимать под термином фаза, некую часть равновесной гетерогенной системы и для фазы характерны одинаковые различные физические и химические свойства, которые возможно, могут быть распределены по другим частям системы. Важно отметить, что фаза, это не вещество, это то, что можно выделить визуально. Даже пузырек воздуха, это фаза. Из этого следует, что каждая фаза будет описываться своим уравнением. Чтобы можно было рассматривать этот процесс с точки зрения термодинамики, необходимо, чтобы каждая из частей фаз содержала в себе большое количество частиц (составляющих элементов).

Можно ли применять понятие фазы к наносистемам и наночастицам? Проблема в том, что при рассмотрении составляющих похожих друг на друга частей системы, но которые очень малы по размеру, у них начинает меняться соотношения объема и поверхности. Поверхность начинает играть свою роль — на ней могут находиться молекулы, которые могут влиять на свойства, в зависимости от размера самого объекта. Поэтому, точного ответа на вопрос нет. Например, фаза наноалмаза, это состояние, отличное от введенного в термодинамике понятия фазы. Поэтому, при обсуждении фазы, мы будем исключать роль поверхности, как формирующую свойства фазы, будем говорить, максимум о микрочастях. В таком случае, данные определения будут справедливы.

Компоненты.

При описании состава кока-колы с газами, мы пытались придумать, что надо взять, чтобы описать состояние всех фаз, присутствующих в системе. Однако, H_3PO_4 , в растворе распадается на H^+ , H_2PO_4^- и далее, по степеням ионизации. Мы можем попытаться при рассмотрении системы взять воду и кислоту и пользоваться ими для

описания системы. Однако, для реальных систем нам надо использовать компоненты системы, например, кислород, водород и фосфор. Больше не надо. Нахождение составляющих, которых необходимо и достаточно (минимально количество), для описания системы в наблюдаемой области условий, представляет собой большую сложность. Поэтому, необходимо выбрать минимальный набор компонентов (веществ), используемых в системе. Компонент — это нечто более другое, а не вещество, которое можно выделить в системе.

Число степеней свободы — число параметров системы, которые можно выделить в работе (давление, температура, активность и т.д.) и которые можно менять независимо друг от друга и числа фаз, находящихся в равновесии. Под природой подразумевается отсутствие системы перехода фазы, изменения агрегатного состояния фазы. Однако, можно менять количество фаз, которое не служит параметром равновесия системы. А концентрация и активности компонентов важны, так как связаны обменом веществом через раздел фаз и определяет количество степеней свободы, которые в свою очередь необходимы для того, чтобы управлять системой.

При приведении в контакт градусника и горячей воды, будет осуществляться термический переход. То, при достижении равновесия, изменится температура и изменится «фаза градусника», в процессе которой произойдет через границу раздела изменение температуры и объема.

Фазовые переходы

К фазовым переходам относятся процессы, связанные с кипением, конденсацией, плавлением. Это некие процессы, которые описываются термодинамикой, и необходимы для описания органических и неорганических систем.

Фазовые переходы 1-го рода — это системы с катастрофическими изменениями.

Фазы могут переходить друг в друга, гомогенные части которых характеризуются своими функциями состояния и энергии Гиббса. При переходе систем, на графике образуется скачок, который происходит из-за изменения кристаллической решетки при плавлении. Есть скачок в энтальпии, изменение объема. Химический потенциал не испытывает разрыва, а имеет излом. Теплоёмкость меняет форму, отвечающую за изменение расположения в порядке атомов, отвечающих за эту фазу.

Фазовые переходы второго рода — термодинамические потенциалы не имеют скачка, но имеют свои особенности. Эти переходы имеют свойства порядок-беспорядок. Далее, при обсуждении переходов, будут рассматриваться только переходы первого рода.

Условия равновесия

В случае с градусником, системы перешли в тепловое равновесие. В случае равновесия фаз, необходимо учитывать ещё состояния системы, участвующие в равновесии. Так, должна учитываться механическая энергия, это значит, что давление должно быть одинаковым во всех частях системы. Так же, должен прекратиться обмен компонентами между фазами.

Когда система состоит из фаз, она обменивается своими компонентами, соответственно при отсутствии обмена компонентами (при этом, возможен переход динамический переход из одной фазы в другую), наблюдается выравнивание

химического потенциала системы по всем компонентам, которыми они описываются. Таким образом должны быть выравнены градиенты, что приводит к образованию действительного (а не кажущегося) равновесия.

При разложении системы на части, в любой фазе, параметр во всех компонентах будет одинаков. Таким образом, образуется матрица, при котором давление, температура, химические потенциалы во всех компонентах/фазах одинаковы. Только в таком случае наблюдается истинное равновесие.

Правило фаз Гиббса и фазовые диаграммы

Каждый компонент должен удовлетворять $\phi-1$ равновесиям, общее число уравнений взаимосвязи: $C(\phi-1)$.

Число степеней свободы = число переменных — число взаимодействий = $\phi(C-1) + 2$ — $C(\phi-1) = C - \phi + 2$.

Мнемоника:

$$C + \Phi = K + 2$$

$$C = K - \Phi + 2(+\gamma) - a,$$

где γ — новые «поля», a — условия (искусственные ограничения системы), C — количество условий, ϕ — количество фаз

Число компонент, должны увеличивать состояния системы. Число фаз — то, что связывает компоненты поэтому имеет знак минус. Двойка возникает, так как температура и давление так же участвует в системе для всех составляющих системы. Парциальное давление входит в химический потенциал, поэтому оно не рассматривается. При добавлении электрического потенциала и магнитного поля, значение дополнительных условий систем увеличивается.

Фазовая диаграмма воды

Вода — аномальное вещество, так как лед, как твердое вещество, плавает, а не тонет. Если бы лед был тяжелее, чем его расплав, жизни бы не было. Рассмотрение фазовой диаграммы воды необходимы для сублимации, в которой осуществляются фазовые переходы.

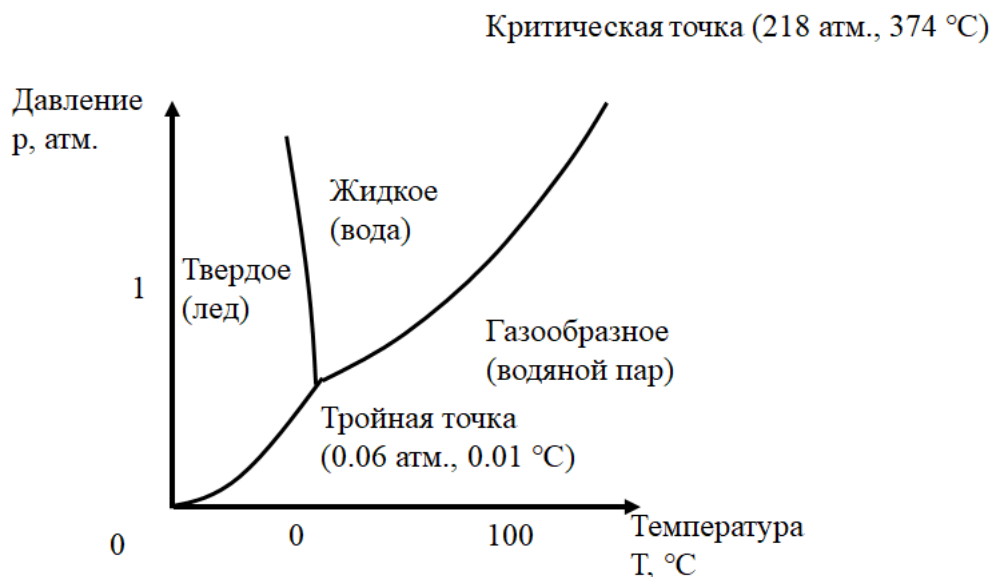


Рисунок 3.4. Фазовая диаграмма воды

В воде 1 компонент — H_2O , так как не рассматривается диссоциация. В зависимости от условий, различно количество возможных фаз.

Существование льда определяется небольшим количеством параметров. При повышении температуры и изменении давления, возникает жидкая вода с 1 фазой и числом степеней свободы — 2.

Линия на графике указывает на равновесие между твердым и жидким. Число фаз — 2, число степеней свободы — 1.

В тройной точке, степеней свободы нет, в равновесии находятся все три фазы.

Альпинисты не могут сворить яйца в крутую из-за изменения давления. При сушке белья на морозе, желательно понизить давление — случай криохимической сушки.

Сверхкритические точки характеризуются состоянием плотного газа или газообразной жидкости. Это хорошо, так как в таком состоянии возможно растворение. В таких состояниях можно проводить интересные химические реакции, например, распределять платину по ячейкам.

Диаграмма состояний серы

Сера обладает метастабильными неравновесными состояниями, которые не будут долго существовать (пунктирные кривые на диаграмме). Состояние резины из серы перейдет в более устойчивое кристаллическое. Выделяют такие состояния серы, как:

- Ромбическая сера
- Жидкая сера
- Газообразная сера
- Моноклинная (Sn)

В случае твердых веществ все фазовые переходы замедлены. Сера имеет три тройных точки, в которых будут сосуществовать:

А — ромбическая, газообразная и моноклинная сера

В — ромбическая, моноклинная, жидкая

С — моноклинная, жидкая, газообразная

Когда в эксперименте нагревают серу до состояния жидкости, её потом охлаждают, что плохо, так как, не обладая достаточным количеством времени, образуется моноклинное метастабильное состояние. Так, можно создать и использовать рабочую фазовую диаграмму.

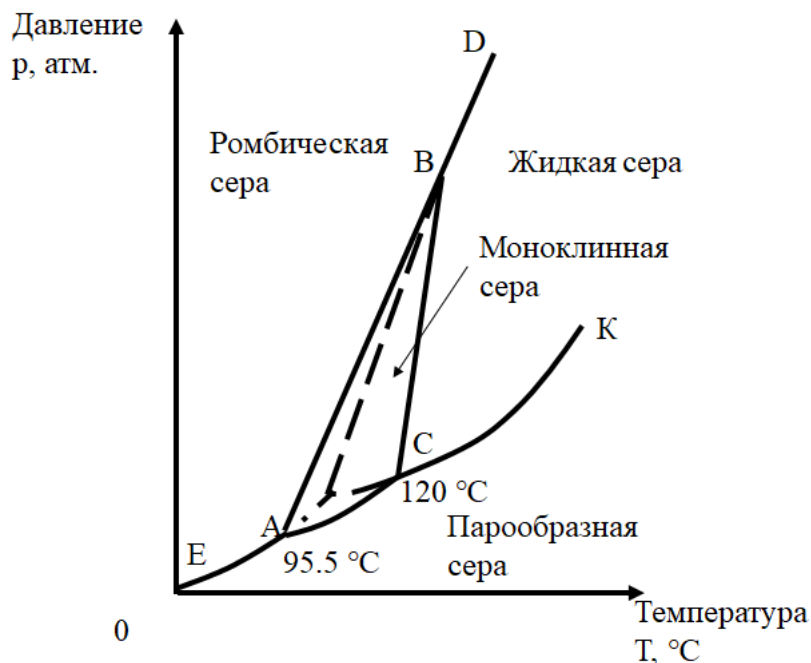


Рисунок 3.5. Фазовая диаграмма серы

Линии фазовых диаграмм рассчитываются. Равновесие фазового перехода первого рода от температуры:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

При дифференцировании, получим, что:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{фп}}}{\Delta V_{\text{фп}}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \Delta V_{\text{фп}}}$$

Полученное уравнение имеет название уравнение Клайперона.

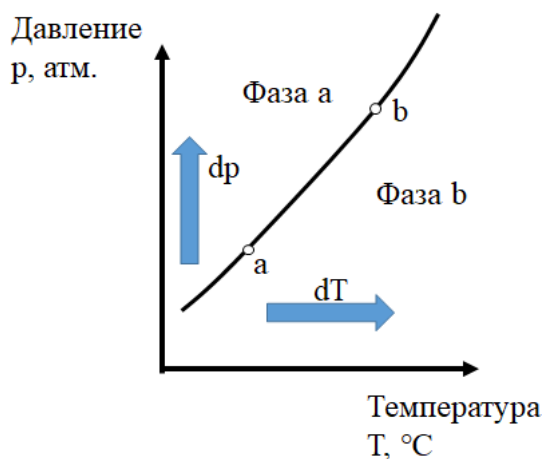


Рисунок 3.6. Зависимость давления равновесного фазового перехода первого рода от температуры

Зависимости изменений фазовых переходов первого рода (агрегатных состояний) при изменении температуры или давления. При рассмотрении вещества,

состоящего из фазы А и В, при нагревании, теплота будет переходить в смесь фаз, потом, при некой температуре будет обнаружено резкое изменение температуры, которое не будет меняться. Это связано с тем, что (1) происходит плавление фазы, что приводит к падению степеней свободы, пока все твердое А не перейдет в жидкое А. При дальнейшем нагревании, суммарная теплоемкость будет продолжать меняться, до момента плавления второй фазы. Далее, при увеличении температуры, будет образовываться газообразное состояние.

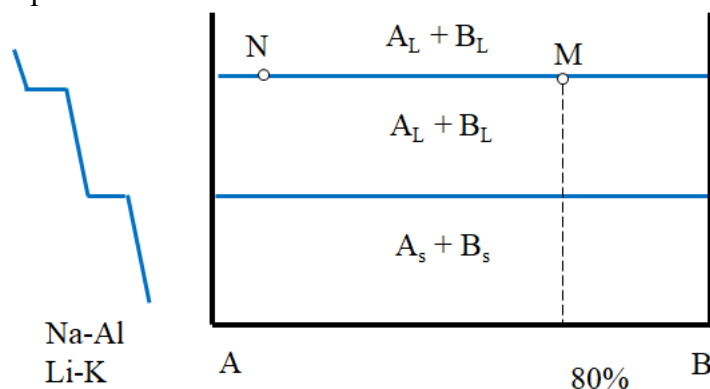


Рисунок 3.7. Бинарная конденсированная система (полная нерастворимость)

Охлаждение ядерного реактора происходит при помощи эвтектики (полная растворимость в расплаве и нерастворимость в твердом состоянии). Линии (состояния ликвидуса) описывают равновесие жидкости и фазы А (В). Состав фазы А (В) будет меняться при изменении температуры. Количество фаз — 2, количество степеней свободы — 2 (давление и температура).

Прямая линия характеризуется нулем степеней свободы, так как должно находиться все четыре фазы, которое обусловлено пропорциональным подбором компонентов. Эта диаграмма построена при однозначном условии — давление равно некой константе, поэтому, изначально, при расчетах, количество степеней необходимо уменьшить на 1.

Поэтому, необходимо помнить, что помимо давления, объема и температуры, необходимо помнить об изменении активности.

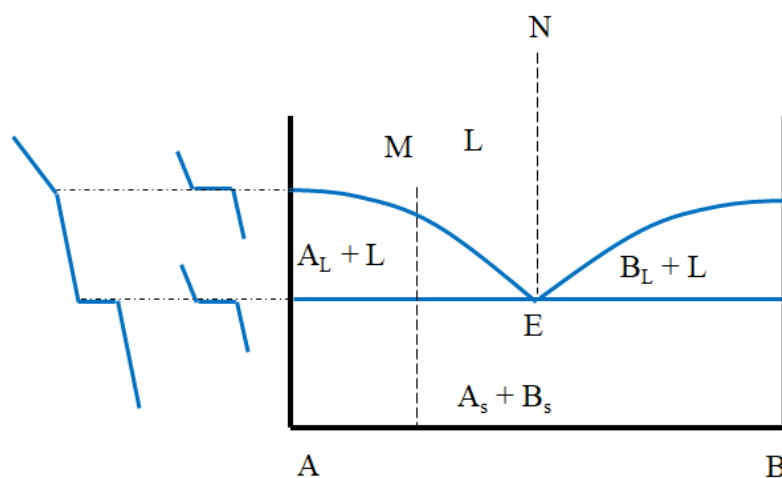


Рисунок 3.8. Бинарная система А-В с эвтектикой (полная растворимость в расплаве и нерастворимость в твердом состоянии)

Правило рычага необходимо для рассмотрения числа фаз, для получения системы, в которой она будет работать — фигуративная точка состава. При температуре T_1 и T_2 будет разное выделение кристаллов из раствора.

В твердых фазах есть особенность — они не являются стехиометрическими компонентами. Поэтому, при наличии кристаллической фазы, имеются подвижки — дефектности. Область твердой фазы имеет гомогенности. Например, Вюстит (FeO) никогда не достигает области гомогенности. Так, бинарная конденсированная система обладает полной растворимостью в расплаве и частичной растворимостью в твердом состоянии.

Если состыковать две бинарные системы, то посередине образуется некое химическое вещество, которое будет обладать собственной фазовой диаграммой.

Двухкомпонентная конденсированная система — компоненты неограниченно растворимы друг в друге.

Азiotроп — состояние жидкости и пара в двухкомпонентной системе совпадает.

Инконгруэнтное плавление — при нагревании, жидкость распадается на жидкость другого состава и некую твердую фазу.

Трехкомпонентные системы имеют большое количество разных фаз. При рассмотрении таких систем, некие параметры фиксируются, для рассмотрения их составов и фазовых состояний. Изображается в форме трехмерной фигуры из треугольников.

Лекция 4. Растворы

Растворы

Растворы необходимы для создания сред. Как только что-то из твердофазного состояния переводится в раствор, на несколько порядков увеличивается скорость протекания химических реакций.

Растворы — символ жизни. Растворы бывают не только жидкими. В отсутствии воды, хаотичные биохимические процессы, наблюдаться в растворе не будут. Раствор с точки зрения фазовых диаграмм — однофазная моно-(двух-)компонентная система *переменного состава*. Однокомпонентных растворов не бывает, потому как в данном случае отсутствует растворенное вещество.

Нобелевские премии:

1901 г. — Вант-Гофф — первый Нобелевский лауреат — химическая кинетика, осмос;

1903 г. — Аррениус — электролитическая теория, диссоциация;

1909 г. — Оствальд — закон разведения;

1925 г. — Зигмонди — коллоидная химия (эпоха исследования сложных, неистинных растворов).

Простейшая бинарная система А-В:

ЕАА — ЕВВ \gg ЕА-В, механическая смесь (вода + бензол, в гетерогенных системах за смешивание отвечает энтропия. Возможно расслоение, так как между веществами при растворении образуются химические связи)

ЕАА — ЕВВ \ll ЕА-В, химическое соединение ($K + 2Na = KNa_2$, возможно образование новых материалов, с образованием химических связей)

ЕАА — ЕВВ — ЕА-В, раствор

Стекло это пример твердого растворов.

Классификация растворов:

Гомогенный раствор — уровень смешения растворов сопоставим с молекулами (молекулы НЕ полимеры). 10^{-10} метра

Микрогетерогенные растворы (дисперсные системы) — размер неоднородности 10^{-9} — 10^{-8} метра. В коллоидной химии данные растворы называют золи.

Когерентное свечение от лазера проходит в мутном растворе насквозь, так как свечение рассеивается на частицах, которые не выпадают в осадок (из-за броуновского движения и защиты из поверхностной шубы).

Раствор, который кажется истинным при смешении, оказывается коллоидным.

При появлении яркого луча в растворе при его освещении, частицы раствора не рассеивают его, а переизлучают (раствор с квантовыми точками, эффект флуоресценции).

Гетерогенные — суспензии, эмульсии. Размер неоднородности составляет 10^{-5} метра и более.

Суспензии видны невооруженным глазом (10^{-7}), но она может быть стабильной, если поверхность частиц покрыта поверхностно активным веществом.

Вернемся к кока-коле — яркий пример твердого раствора в жидкости (сахара в воде), жидкости в жидкости (фосфорная кислота в воде), газа в жидкости (CO_2 в воде), суммарно, является коллоидным раствором.

Небольшой экскурс в историю вопроса: атомы образуют кластеры, образуют гигантские кластеры, твердые фазы, выпадающие в осадок.

Гетерогенные системы, которые содержат микроскопические гомогенные части. Например, растворы, которые содержат магнитные пластинки. Дисперсионная среда — то, что окружает эти частицы (вода, электролит), дисперсная фаза — частицы.

При освещении коллоидных растворов с квантовыми точками/наночастицами, в зависимости от их размера, будет происходить переизлучение с разной длиной волны (эффект люминесценции). Размер квантовых точек около 10 нм.

Все клетки в организме — пример коллоидных систем, так как они построены интересным образом. Например, липосомы — это сфера с толстой стенкой, внутри и снаружи которой находится вода. С точки зрения коллоидной химии, это мицелла, которая образована полярными молекулами, у которых есть голова (амин, карбоксильная группа, то, что имеет сродство к воде), вторая часть — гидрофобный хвост (то, что имеет низкое сродство к воде), чтобы минимизировать общую энергию, эти вещества собираются в сферу. Полярные головы торчат в среду с водой, а всё остальное уходит внутрь. Если вместо воды добавить жир, получатся обратно сложенные мицеллы.

Виды растворов

Растворы, в зависимости от того, в каком состоянии находится окружение (растворенное вещество):

1. Твердые (сплав, сталь, рубин — монокристалл)
2. Газообразные (воздух)
3. Жидкие
 - 3.1. Жидкость-жидкость
 - 3.2. Газ-жидкость (жидкость так же может растворяться в газе, например, пар)
 - 3.3. Твердое-жидкость

Нобелевская премия за твердый раствор.

Рубиновый лазер — монокристалл Al_2O_3 , в котором растворен оксид хрома. Фактически, это твердый раствор, в котором работают ионы хрома. При помощи освещения светом, произойдет переход с основного уровня на возбужденный и произойдет переход на другой уровень, где электроны накапливаются, так как переход на основной уровень запрещен спиновыми взаимодействиями. Как только это редкое событие произойдет (переход на возбужденный уровень), образуется фотон, который вызовет лавинообразную релаксацию возбужденного состояния — лазер.

Концентрация в растворах рассчитывается в мольных долях. Для расчета мольной доли необходимо знать характер вещества и молярную массу того, что растворено. Данную величину проще внести в константы равновесия, чтобы не появились новые коэффициенты.

Молярность — количество молей растворенного вещества (твердого, жидкого, газообразного) по отношению к раствору. При растворении может меняться объем раствора. Однако, при расчётах учитывается объем конечного раствора.

Моляльность — рассчитывается по массе растворителя.

Раствор как система

Раствор с точки зрения фазовых диаграмм выглядит как система, в которой есть жидкая фаза и кристаллы, которые уже не могут растворяться (осадок на дне). Над раствором есть газовая фаза. Все фазы находятся в равновесии с раствором. В явном виде есть система, ограниченная явными стенками и находящаяся в термодинамическом равновесии с окружающей средой.

Систему можно разбить на два равновесия:

1. Твёрдое-жидкость. Находится в равновесии с раствором. Это не чистый раствор. Равновесие будет достигаться до тех пор, пока химические потенциалы веществ по всем компонентам не выровняются.

2. Жидкость-пар. Определяется концентрация летучего растворителя. Парциальные давления всех компонентов, которые находятся в равновесии с раствором определяются концентрацией этих веществ в растворе. Только при их выравнивании, можно рассчитать систему. Парциальное давление входит в определение химического потенциала. Однако, это не линейная зависимость. Прямая зависимость наблюдается только при отсутствии химического взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом.

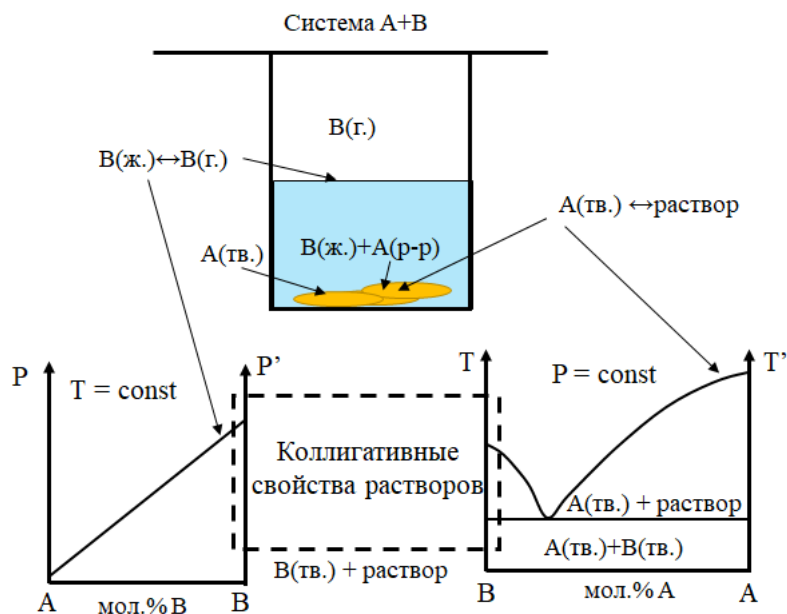


Рисунок 4.1. Раствор как система

В зависимости от температуры будет достигнуто равновесие на кривой ликвидуса (линия насыщения).

Пересыщение

Процессы, когда вещество растворяется, в немалой степени отличаются от процессов, когда вещество кристаллизуется, так как в случае кристаллизации образуются зародыши — центры образования кристаллов.

Если взять область ненасыщенного раствора и довести его до насыщенного раствора при температуре T_1 и охладить его до температуры T_2 , то образуется метастабильная область — не образовались зародыши для образования кристаллов. Если в таком случае потереть стеклянной палочкой о стенку сосуда, то образуются

зародыши (кристаллы со стенок сосуда). Если что-то случилось или образовалась очень высокая концентрация, то зародыши образуются самопроизвольно и начнется образование кристаллов в виде твердой фазы. Состав жидкого состояния будет описываться линией ликвидуса (линия, описывающая состояние жидкого раствора в зависимости от температуры).

Получить переохлаждённые растворы можно за счет:

- Изменения температуры;
- Изменения состава раствора (обычно — испарение растворителя при добавлении «высаливателя», а также, изменения ионной силы pH);
- Кристаллизации при химической реакции и т.д.

Пример переохлажденных, некристаллизующихся растворов — стеклышки мозаики.

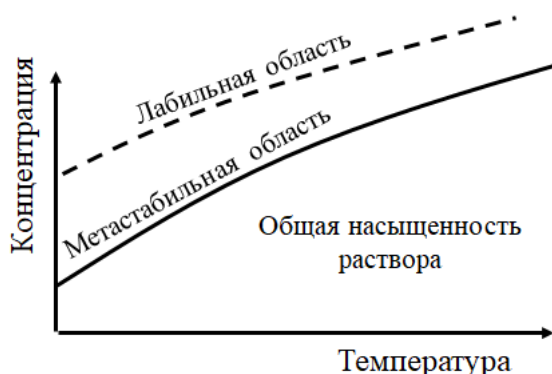


Рисунок 4.2. Пересыщение

Растворимость газов в воде отличается от идеальной кривой — нелинейное отклонение от ожидаемой концентрации (при CO_2 образуется угольная кислота). Так же, при растворении хлора, увеличение температуры приводит к снижению его растворимости, в то время как у йода наблюдается обратный эффект (увеличение растворимости с увеличением температуры). У брома с увеличением температуры растворимость не меняется, что обусловлено термодинамикой — $T\Delta S$ должно быть больше нуля. Бром — это жидкость — некая среда, которая не содержит дальнего порядка, хлор — это газ, который более хаотичен, чем всё, что мы можем создать в конденсированном состоянии, а йод — это твердое кристаллическое тело с упорядоченной структурой. Поэтому, при превращении хлора, брома и йода в раствор, энтропия ведет себя по-разному в зависимости от упорядоченности исходного растворения. Таким образом, формирование раствора — увеличение беспорядка и химические взаимодействия, которые могут произойти при формировании раствора. Растворение твердого тела требует энергию на разрушение кристаллической решетки, поэтому температура может играть основополагающую роль. Поэтому образование растворов требует соблюдения правильного приложения законов энергии Гиббса.

Если температура не очень низкая, то при добавлении NaCl , можно получить жидкую фазу (жидкую фазу, смешанную с твердой), которая происходит за счет образования растворов (например, антифриз для гололеда).

Диаграмма вода-анилин: во всей области вне купола находится одна фаза (раствор). Жидкая фаза имеет переменный состав. При понижении температуры, будет

две фазы. Для любой точки внутри функции можно определить состав присутствующей жидкой фазы. При смешивании при определенных температурах, вода будет содержать анилин и анилин, содержащий воду. Другой пример — сосуществование несмешивающихся жидкостей бензин-вода и вода-бензин. При добавлении третьего компонента — спирта, произойдет растворение из-за трехфазного растворения.

Вода-никотин. Круг в центре — область расслаивания, в которой есть две фазы. При превышении верхней или нижней температуры, образуется истинный раствор, который можно смешивать в разном отношении. Внутри круга при смешивании различных масс веществ, образуется эмульсия, которая будет состоять из двух фаз, которая определяется границами фигуры (рисунок 4.3).

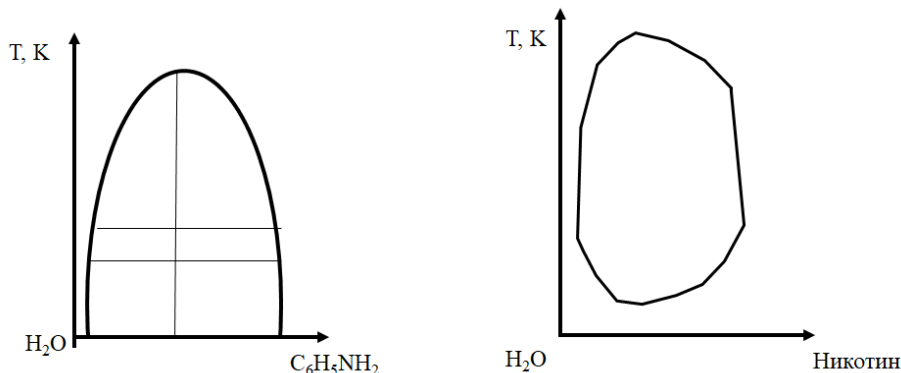


Рисунок 4.3. Смешение жидкостей

Кроме фундаментальной и биологической составляющей, раствор играет большую роль в технологическом плане. Один из примеров можно найти в получении растворимого кофе, сублимационного мяса или аспирина. Это связано с тем, что на молекулярном уровне смешения в некоем растворе, пытаются получить продукт при этом воздействии. При переходе тройной точки равновесия жидкость-лед пар, образуется состояние равновесия, при котором образуется сублимированный кофе (правда с потерями вкусовой компоненты). При заморозке растворенного кофе из распылителя в жидком азоте, образуются микрогранулы — вся система из чашки перейдет в другую систему, в которой будет по-прежнему растворены все компоненты системы. Если дальше перейти границу льда, повысив давление, то путем сублимации удалится весь растворитель. Таким образом получится более дорогой кофе, который выглядит матовыми чешуйками.

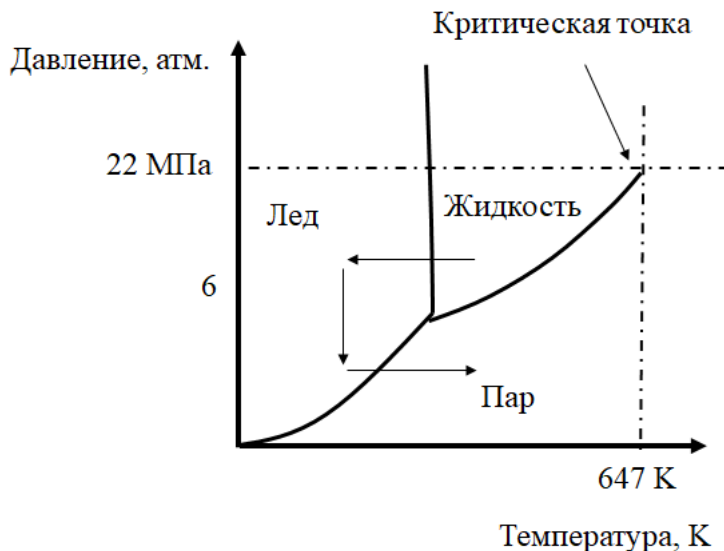


Рисунок 4.4. Процесс сублимации

Другой вариант промышленного получения веществ — гидротермальный синтез (гидротермальный рост). Самым известным веществом, получаемым таким образом является альфа-кварц (SiO_2), который имеет хиральную ось. Если его распиливать на пластинки, можно делать моторы и пьезодатчики. При его создании берется вода, в которую добавляется щелочь и в автоклаве происходит нагревание выше 100°C . По диаграмме фазового перехода, если давление пара воды выше 1 атм., переход жидкость-пар смещается, поэтому под давлением, воду можно держать в жидком состоянии при большем диапазоне температур, но для этого нужен автоклав. Растворяющая способность воды резко возрастает до такой степени, что может растворять стекло. Если поместить в такой автоклав кварцевые кристаллы, то получится вырастить альфа-кварц.

Вода — очень активное вещество, в котором можно не всё вырастить. При попытке выращивания сульфидов, будет происходить взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Поэтому растворы не следует рассматривать только как аналогию идеального газа. Д.И. Менделеев создал химическую теорию об активном взаимодействии растворителя с веществом.

Закон Рауля

Раствор — это состояние, которое по своему поведению сильно отличается от растворителя по показателям давления над ним паров температуры и т.д.

$$\mu_i = (\mu_i^{0'}_{a=1}) + RT \ln a_i,$$

Активность (a_i) для газовой фазы будет выражаться через парциальное давление, для жидкости, через парциальный объем.

Рассмотрим, как будет происходить установление равновесия между раствором и газовой фазой над ним — как в зависимости от концентрации растворенного вещества, не взаимодействующего явным образом с растворителем, будет сказываться на давлении паров летучего компонента. Растворитель летит, а растворенное вещество не дает вклада в парциальное давление, так как является твердым веществом (например,

соль) и не входит в газовую фазу. Однако, над морской водой можно обнаружить ничтожные концентрации растворенных веществ, которыми можно пренебречь.

Таким образом, химические потенциалы в жидкости (растворе) и газе должны быть равны. Для жидкой фазы, при выражении через концентрацию растворителя, можем пользоваться мольными долями. Конечный вариант выражения при постоянной температуре будет выражаться первым законом Рауля, который показывает, что при образовании раствора, когда парциальное давление воды отличается от состояния чистой воды:

$$\frac{p_{H_2O} - p_{H_2O}^0}{p_{H_2O}^0} = \frac{\Delta p_{H_2O}^0}{p_{H_2O}^0} = N_j$$

где $p_{H_2O} - p_{H_2O}^0$ — изменение парциального давления воды над раствором, а $p_{H_2O}^0$ — парциальное давление для чистой воды (растворителя).

Относительное изменение парциального давления растворителя относительно исходного состояния, где нет растворенного вещества. Чем больше не взаимодействующего с растворителем растворенного вещества в растворе, тем сильнее будет понижаться давление. Если взять воду и бензол, которые не взаимодействуют, это будет сумма парциальных давлений. Если взять воду и HCl, которые взаимодействуют, первый закон Рауля выполняться не будет. Поэтому, для систем, которые взаимодействуют с хорошо реагирующими с водой газами, данный закон выполняться не будет. В системах, где нет сильного явного взаимодействия с растворителем, изменение парциального давления над раствором, будет меняться пропорционально мольной доле вещества, растворяемого в растворителе.

Описанная выше система в некоем смысле идеальна. Поэтому, обычно, на практике, пытаются выяснить, есть ли в системе отклонения от закона Рауля. Как только эти отклонения при сканировании относительно концентрации растворяемого вещества наблюдаются, значит химический потенциал в растворе, для растворителя (или для другого компонента, который летит, но взаимодействует с растворителем) не будет определяться формулой. То есть, активность будет не равна доле, что скажется на второй фазе, в котором измеряется парциальное давление. Поэтому, при измерении парциального давления над раствором будет зарегистрирована нелинейность, значит в системе наступило взаимодействие при некоей концентрации.

Второй закон Рауля выражается в моляльности, что позволило при исследовании разных веществ прийти к теории электродинамической диссоциации. При этом, вещество не растворяется и находится отклонение от второго закона Рауля.

Все законы Рауля идеальны, и главная задача химиков — найти отклонение в реальных системах от закона Рауля.

Для выращивания кристаллов белка (для проведения рентгеноструктурного анализа и изучения структуры белка) нельзя взять затравку белка, поместить в раствор белка и вырастить кристаллы белка. Даже, если бы это было возможно, конечном итоге, всё съест плесень. Нельзя нагревать и охлаждать, так как белки погибают при изменении температуры. Поэтому, для выращивания белков используется резервуар с раствором соли (соединения аммония, калия, магния и т.д.) в котором есть капля с белком на покровном стекле. Так как имеются соли, происходит понижение парциального давления воды. Поэтому, в капле (белок не сильно взаимодействует с водой), вода постепенно переходит из раствора белка в жидкость.

Ректификационная колонка

Эффективность ректификации перегона (для перегонки спирта используется одна площадка, а в промышленности несколько). При разных температурах, площадки с дырками обеспечивают перемешивание с жидкостью и обменом газом имеют разные температуры. При этом, возможно наличие фаз жидкости, пара жидкость-пар при различных температурах в одном и том же реакторе. Таким образом, происходит разгонка разнотетучих компонентов. В промышленности, ректификационные установки используются для получения различных фракций нефти.

Омос

Растения не растут на почве, где много соли, потому что не могут взять из такой почвы воду. Если выпить два литра сверхчистой воды будет болеть желудок из-за того, что клетки эпителия полопаются. Минеральная вода содержит правильную концентрацию растворенных веществ. Если взять физиологический раствор и капнуть в него каплю крови, раствор окрасится в бледно розовый цвет, а если каплю крови капнуть в воду, то получится ярко красный оттенок раствора. Это значит, что красные кровяные тельца (эритроциты), которые содержат внутри краситель (гемоглобин) лопнули и краситель вышел наружу. Это связано с явлением осмоса — перенос растворителя через полупроницаемые растворы в сторону пониженной концентрации. Бывают и установки обратного осмоса. Обычно, данный процесс обуславливает термодинамика — мембрана разделяет два раствора и по градиенту концентрации, в сторону более разбавленного раствора идет растворитель — происходит процесс выравнивания химического потенциала системы. Химический потенциал растворителя в чистом виде и в форме раствора различен, поэтому идет процесс выравнивания химического потенциала.

Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$\Pi = cRT,$$

где c — концентрация растворенного вещества (или активность).

Используемые приближения:

1. Раствор — разбавленный;
2. Раствор — идеальный;
3. Растворитель — несжимаемый.

Электролитическая диссоциация

Теория электролитической диссоциации основана на понимании того, что растворы состоят не только из молекул, но могут содержать ионы.

Чистая вода, которая очищена от ионов не проводит ток. Ток в воде будет появляться при растворении в ней ионов. В водопроводной воде всегда содержатся ионы, поэтому воду лить в розетки нельзя.

Степень диссоциации

Ионы окружены молекулами воды, соответственно есть возможность переноса зарядов. Поэтому, каждый катион содержит вокруг себя шубу из ионов воды. Поэтому, происходит разрушение кристаллической решетки водой, за счет выигрыша в энергии, наблюдается сольватация. Увеличение энергии Гиббса в системе происходит из-за увеличения энтропии.

Если Na растворить в жидком аммиаке, то в растворе будет содержаться Na^+ , e^- (настолько мал, что будет сольватироваться молекулами аммиака), ионы аммиака, которые сольватируют электроны. В итоге, будут образовываться нерастворимые комплексы.

В растворах, H^+ так же, как и электрон настолько мал, что прилипает к чему-нибудь. Поэтому, в растворах чистых протонов нет, но есть ион гидроксония (другое название — ион оксония) — H_3O^+ , которые покрываются дополнительной сольватной оболочкой

При указанных выше процессах происходит:

1. Разрыв ковалентной связи;
2. Протонирование воды;
3. Увеличение энтропии;
4. Гидратация ионов.

При классификации того, что дает проводимость идет деление на сильные и слабые электролиты — способы формирования ионов в растворе. Любые применяемые законы к электролитам должны учитывать активность. При рассмотрении слабых электролитов (уксусная кислота) будет описываться другим уравнением, относительно сильных электролитов.

Степень диссоциации — число распавшихся молекул относительно общего количества молекул, которые ввели в раствор. Данный параметр сильно зависит от природы растворенного вещества и растворителя.

Растворители часто определяют то, что может происходить с веществом. Сильные электролиты почти полностью диссоциируют на ионы, но для них нельзя корректно посчитать величины, которые можно рассчитать у слабых электролитов. Так, константы диссоциации сильных электролитов из-з образования ионных пар и ассоциатов сложно вывести.

Лекция 5. Растворы. Кинетика

Ионная сила раствора (сильные электролиты)

В случае сильных электролитов, помимо уровня проводимости, возникает относительно слабых электролитов, две разные ситуации:

1. При большом количестве ионов, образуются ионные пары обратного знака — возникает некая атмосфера, зависящая от концентрации ионов, которая будет оказывать на среду некое воздействие.

2. Если взять два иона и анализировать их, то все остальное окружение раствора, будет оказывать на выбранные ионы некое воздействие. Это воздействие для сильных электролитов принято выражать ионной силой раствора (I).

Ионная сила раствора (сильные электролиты) — мера «интенсивности электрического поля», создаваемого ионами в растворе, полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. В теории сильных электролитов, следует рассматривать не концентрации, а активности, в теории Дебая-Хюккеля существует связь между коэффициентом активности иона и ионной силой раствора:

$$I_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Ионная сила — это интенсивность электрохимической компоненты раствора, которая необходима для того, чтобы выразить активность компонентов раствора. В теории Дебая-Хюккеля, этот коэффициент используется для пересчета кажущейся концентрации в то, что имеется на самом деле и имеет вид:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I},$$

где γ — коэффициент активности, A — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости (диэлектрическая постоянная растворителя — описывает взаимодействие чего-то относительно вакуума).

По идее, данный коэффициент выражает взаимодействие ионов.

Если A имеет большое значение (для воды — 82), значит это вещество — суперрастворитель, в котором ионы будут расходиться и будут меньше чувствовать друг друга — не будут слипаться и образовывать кристаллическую решётку. Диметилсульфоксид ($A = 42$) — вещество с чесночным запахом используют в хирургии, чтобы провести лекарства через кожные покровы.

К сильным электролитам нельзя применить константу диссоциации, так как ионы в растворе ассоциируют.

Константа диссоциации (слабые электролиты)

К слабым электролитам можно применить константу диссоциации. Они распадаются на ионы полностью и диссоциируют. Для описываемой реакции вводят константу:

$$K = K_{\text{дисс}} = \frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right)$$

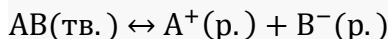
Для малых величин диссоциации:

$$K = ac,$$

$$a = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Произведение растворимости

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита (AB) можно записать следующим образом:



В этом случае можно говорить об упрощениях, которые выводятся через химические потенциалы и энергию Гиббса. Таким образом, мы можем принять активность твердого вещества $a_{AB}=1$ (так как $C \leq 1$) и получим, что константа равна произведению концентраций A и B, это постоянная величина в стандартном состоянии и её так же можно посчитать из энергии Гиббса.

Константа этого равновесия называется произведением растворимости (ПР):

$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} = C_{A^+} C_{B^-} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right)$$

Эти величины даются для многих сложнорастворимых осадков (сульфата бария, фосфата кальция и др.) и позволяет оценить наличие тех или иных ионов в растворе.

Используя уравнение изотермы химической реакции для этого равновесия, можно определить условия выпадения и растворения осадка, если C — концентрация ионов в растворе:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(C_A C_B) < 0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \text{ПР} + RT \ln(C_A C_B) < 0$$

Условие выпадения осадка:

$$C_A C_B > \text{ПР}$$

Условия растворения осадка:

$$C_A C_B < \text{ПР}$$

Данные процессы важно учитывать, например, при рассмотрении такого биоматериала, как кость. Кости содержат разные фосфаты, которые обладают разной степенью растворимостью. Однако, при изменении pH среды, например, при увеличении концентрации кислоты в ротовой полости после приема пищи за счет активности бактерий, будет растворяться зубная эмаль. Бактерии вырабатывают кислоту для того, чтобы растворять и как следствие, обновлять кости.

Гуминовые кислоты — «ветвистые» полиэлектролиты, природный объект. Работа с полиэлектролитами полезна, так как в химических технологиях создаются ионообменные смолы, которые содержат, пришитые длинноцепочечные полимеры, которые могут набухать и тем самым фильтровать среды.

Теории кислот и оснований. Водородная теория Либиха

К сильным электролитам можно отнести кислоты, способные реагировать (НЕ растворять) с металлом с выделением водорода. Понятие «основание» в этой теории отсутствует. При реакции кислоты с металлом образуется соль и водород. С сильными кислотами реагируют металлы, стоящие в ряду активностей правее водорода. Чем слабее кислота, тем более активный металл нужен для реакции между ними.

Недостатки теории: в соответствии с этой теорией, этанол и аммиак являются слабыми кислотами, так как способны реагировать с щелочными металлами.

Теории кислот и оснований. История вопроса

Теорий кислот и оснований много. Рассмотрим некоторые из них.

Сванте Аррениус, развивая положения о том, что кислота, это вещество, выделяющее водород при взаимодействии с чем-нибудь, говорил о том, что, если некоторое вещество при растворении в воде высвобождает ион водорода (протон, H^+), значит это кислота. Если же при растворении в воде высвобождается гидроксид-ион (OH^-), то это основание. Данная теория довольно узкая.

В 1923 году датский химик Йоханнес Николаус Брэнстед и британский химик Томас Мартин Лоури, предложили определение: кислота представляет собой молекулу или ион, способные принимать протон. Данное определение крайне популярно для теорий химического катализа. В данной теории добавляется важная вещь — *обмен протоном*.

Обобщение определения кислот и оснований выдвинул в 1923 году американский химик Гилберт Ньютон Льюис: кислота — это химическое соединение, способное принимать электронную пару с последующим образованием ковалентной связи, а основание — это соединение, способное отдавать электронную пару. Данное определение представляет большой интерес для химиков-органиков и химиков-промышленников, так как на главном месте — химический катализ. Данное утверждение не противоречит предыдущим двум, так как протон не содержит электронов и может сесть на любую электронную пару. В таблице 5.1 рассматриваются особенности этих теорий.

Таблица 5.1. Кислоты и основания

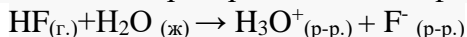
Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- ($NaOH$ и др.)
Бренстеда-Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} и др.)
Дукса-Флунда (реакция в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Солью-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 , BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF , BrF)
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+ и др.)	Донор электронной пары (NH_3 , F^- и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

В курсе нас будет интересовать теорию Льюиса, когда будем переходить к обобщению и электронной паре, а также, теория Брэнстеда-Лоури, при образовании электронных пар.

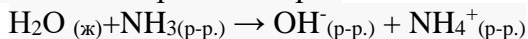
Теории кислот и оснований. Модель Брэнстеда-Лоури (1923 г.)

В основании теории лежит то, что кислота — это донор протонов, а основание — это акцептор протонов. На основе этого представления можем записать следующее:

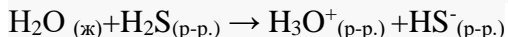
При растворении HF, будет его взаимодействие с водой, образуется ион гидроксония и гидратированный ион фтора:



Если возьмем основание, которое «любит» к себе что-то присоединять за счет не поделённой электронной пары:



Слабая кислота H_2S , как слабый электролит будет проявлять себя по-другому:



Процессы:

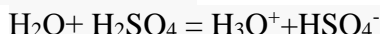
Нейтрализации — протон переходит к веществу, уже имеющему протоны;

Автоионизация (автопротолиз) — ионы водорода обязательно садятся на какую-нибудь молекулу (H_3O^+);

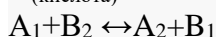
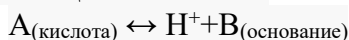
Диссоциация в различных растворителях — протон переходит от одного вещества к другому;

Гидролиз — протон принимает слабая кислота, многие соли Al гидролизуются с захватом протона.

Если взять серную кислоту и налить в нее воду, будет происходить реакция отдачи протонов воде с образованием соли гидроксония с выделением большого количества теплоты:



Правильное понимание процесса заключается в том, что никогда нет просто основания и просто кислоты, всегда есть некие сопряженные пары. Это связано с тем, что теория принципиально рассматривает не появление протона, а обмен протоном с составляющими системы:



Данное равновесие не может характеризовать истинную реакцию, так как H^+ не существует независимо. Обязательно должна быть вторая пара сопряженных кислот и оснований.

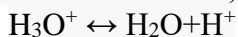
Таблица 5.2. Примеры сопряженных пар кислот и оснований

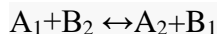
Сопряженная кислота	HCl	NH_4^+	H_2O	H_3O^+	H_2SO_4	H_2SO_4^-	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
Сопряженное основание	Cl^-	NH_2	OH^-	H_2O	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$

При основании сопряженно кислоты образуется сопряженное основание, у которого отобрали протон.

Теории кислот и оснований. Константа кислотности

Введем некую точку отсчета, которая нужна для получения численных значений для реакций относительно реакции для определения константы кислотности воды (в нашей системе отсчета, принимаем $K_A = 1$):





$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Сопротивление у сверхчистой воды 18 кОМ.



$$K = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[H_2O][A^+]} = \frac{K_A}{K_{H_3O^+}} = K_A$$

Предположения о $K_A = 1$ (иногда может обозначаться, как K_w), возникает из-за того, что протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует ион гидроксония (оксония).

Из уравнения реакции диссоциаций для разных кислот, следует что чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

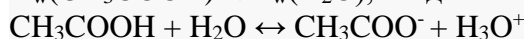
Если $pK_A \ll 0$, ($K_A \gg 1$), то кислота сильная

Если $pK_A \gg 0$, ($K_A \ll 1$), то кислота слабая

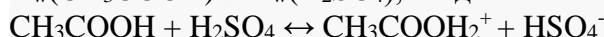
$$pK_A = pH + pOH = 14, \quad pH = -\lg[H_3O^+]$$

Если взять не воду, а другой растворитель, то процесс обмена протонов будет связан с переносом протонов для каждого вещества. Например:

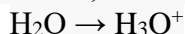
$K_w(CH_3COOH) < K_w(H_2O)$, следовательно,



$K_w(CH_3COOH) > K_w(H_2SO_4)$, следовательно,



По отношению к кислотам, более сильным, чем катион гидроксония, и основаниям, более близким, чем гидроксид-анион, вода оказывает нивелирующее действие (если pK в интервале 0-14, то вода — дифференцирующий растворитель). Если $pK_A < 0$, то кислота отдает протон воде, таким образом:



Для неводных растворителей, процесс обмена протоном имеет те же характерные вещи, для которых так же известны константы, описывающие равновесие между протонированной и депротонированной формой (таблица 5.3.)

Таблица 5.3. Неводные растворители

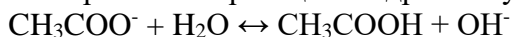
Неводные растворители	K_A
$2NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$	33
$2 H_2SO_4 \leftrightarrow H_3SO_4^+ + HSO_4^-$	4
$2 CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$	13

Создание индикаторных систем позволяет при помощи визуализации определить состав среды — чего больше, OH^- или H^+ . При добавлении органических молекул-индикаторов (например, фенолфталеин) в среду, наличие OH^- приведет к образованию сопряженных связей, которое выглядит как малиновый цвет. Для более точной калибровки состояния среды, в которой необходимо определить концентрацию OH^- или H^+ , используется смесь индикаторов (красители, органические молекулы). Более интересный измерительный подход состоит в использовании систем, определяющих электрохимические процессы. Например, при проявлении черно-белой фотографии, в качестве восстановителя используется гидрохинон, который способствует проявлению засвеченных оксидов серебра. Прочная молекула, образовавшегося в результате химической реакции хингидрона, получается, похожа на йод-комплексы переноса заряда.

Электродная реакция: $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$

При формировании QH_2 , необходимо учитывать, что на образование комплекса с хиномом (Q) уходят протоны и электроны. Так, путем помещения хингидронного электрода с тонкой мембраной, по потенциалу электродвижущей силы можно измерить pH среды.

Если распишем реакцию гидролиза уксусной кислоты, получим, что:



При этом, можно рассчитать константу гидролиза — константа основности сопряженного основания

$$K_r = K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{K_w}{K_{A1}}; \quad pK_r = 14 - pK_w$$

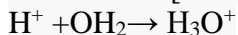
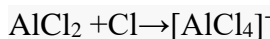
Недостатки протолитической теории:

- В растворах нет протонов;
- Не описывает апротонные растворители;
- Не описывает механизм гидролиза.

Апротонные растворители используют при создании батареек. Так же, при помощи данной теории нельзя описать механизмы сажного взаимодействия.

Теории кислот и оснований. Теория Льюиса

Для апротонных реакций используют теорию Льюиса: кислота — вещество, присоединяющее электронную пару, основание — вещество, отдающее электронную пару.



К стандартным кислотам Льюиса (электрофилы), которые любят принимать электронную пару, относятся не только протон водорода, но и все катионы, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SnX_4 , $ZnCl_2$, $TaCl_5$ ($X = F, Br, Cl, I$).

К стандартным основаниям Льюиса (нуклеофилы), которые любят отдавать электронную пару, относятся все анионы OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары, или π -связи: H_2O , ROH , $RCH=O$, RSH , NH_3 , $RCH=CH_2$, $R-C_4H_4$ и др.

Электронная пара должна на чем-то находиться. Может происходить выпадение осадка или изменение цвета. Так, наблюдается перенос заряда с акцептора на донора. Передача электронных пар наиболее часто используется в органической химии и в катализе.

Теории кислот и оснований. Теория Пирсона

Другое название теории Пирсона — теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Теория аморфная. В предыдущих двух теориях было четко определено что откуда и куда передается. В теории Пирсона есть классификация, которая проводится на кислотах и основаниях. Главное — жесткость и мягкость кислот и оснований. Жесткие кислоты соединяются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты соединяются с мягкими основаниями (таблица 5.4.).

Таблица 5.4. Жесткие и мягкие кислоты и основания по классификации Пирсона

Кислоты	Основания
---------	-----------

Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, B(OR)_3, AlR_3, AlCl_3, SO_3, -RCO^+, CO_2, RSO_2^+$	$Ag^+, Cu^+, Hg^{2+}, RS^+, I^+, Br^+, Pb^{2+}, BH_3$	$OH^-, RO^-, F^-, Cl^-, RCOO^-, NO_3^-, NH_3, RNH_2, H_2O, ROH, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, R_2O, NR_2^-, NH_2^-$	$RS^-, RSH, I^-, H^-, R_3C^-, C_6H_6, R_3P, (RO)_3P$
Промежуточные		Промежуточные	
$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, SO_2, R_3C^+, C_6H_5^+, NO^+$		$Br^-, C_6H_5NH_2, NO_2^-, C_5H_5N$	

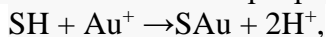
Катионы, которые имеют типичную конфигурацию S_2P_6 , если у них есть высокий заряд и малый размер, то они плохо поляризуются (плохо смещается электронная плотность под действием анионов), что позволяет считать их жесткими кислотами. К ним обычно относятся катионы f-элементов;

Катионы d-элементов (+ тиол) с невысоким зарядом, имеют большие размеры и большую поляризуемость — мягкие кислоты;

Мягкие основания — лиганды, которые могут поляризоваться с низкой электроотрицательностью.

Главное положение концепции ЖМКО — наиболее устойчивые компоненты образуются между жесткой кислотой и жестким основанием или между мягкой кислотой и мягким основанием.

Формирование самособирающихся слоев возможно при опускании тонкой пластинки золота или серебра (мягкие кислоты) в раствор тиола (мягкое основание):



реакция образуется на поверхности с образованием наночастиц с присоединенными тиоловыми группами. На данном процессе основана химия создания нанометаллов.

Кинетика

Процессы, происходящие вне рамок термодинамики относятся к разделу общей химии. Для термодинамики, совершенно не важен фактор времени.

Термодинамические аспекты можно посчитать, а кинетические — то, что надо определить.

Таблица 5.5. Возможность и реальность

	Возможность реакции	Время	Путь реакции	Величины
Термодинамика	Возможна ли в принципе (протекает ли вообще)	Бесконечность (не зависит)	Не важен, равновесие (не зависит)	Свободная энергия
Кинетика	Если возможна, то быстро или медленно протекает?	10^{-9} сек — 1000 лет (обычно — секунды/часы)	Как именно протекает? (переход к равновесию, механизмы)	Скорость реакции

Для химической кинетики характерны:

- Фактор времени;

- «Обычные параметры» — T , p , V , c , $h\nu$;
- Механизм протекания (путь, форма сосуда для цепных реакций, катализатор);
- Свободная энергия не находится в прямой связи со скоростью реакции.

В химической кинетике часто используются модели реакции, которым надо следовать. Изучение скорости и механизмов химических процессов — предмет химической кинетики. Формальная кинетика позволяет количественно описать ход химического процесса во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их фазового состава.

Скорости реакции бывают истинными и средними. Средняя скорость — конечное изменение концентрации $c_2 - c_1$, относящееся к промежутку времени $t_2 - t_1$. Истинная скорость — касательная к кривой изменения концентрации (реагентов или продуктов) от времени. При фиксированной температуре истинная скорость гомогенной реакции определяется убылью или приращением концентрации реагента dC_i , за бесконечно малое время dt .

Основной постулат кинетики — скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. При равновесии приравнивается скорость прямой и обратной реакции что является альтернативной термодинамических процессов.

Молекулярность реакции — минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе. Бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Столкновение четырех молекул крайне сложно представить.

Порядок реакции рассчитывается математически. Если реакция протекает последовательно через несколько последовательных гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то понятие «молекулярность» вынуждены заменить на формальный показатель при концентрациях реагентов — порядок реакции. Порядок реакции, в отличие от молекулярности может быть больше 3.

Энергетическая диаграмма реакции всегда будет подчиняться распределению Гаусса, где справа и слева будут находиться соответственно, молекулы с более высокой энергией (горячие) и молекулы с более низкой энергией (холодные). Если бы не было горячих или холодных молекул, система всегда бы находилась в равновесии. Энергия активации — избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы стать способной к данному химическому взаимодействию (энергия, необходимая на преодоления энергетического барьера реакции). Чем выше энергия активации, тем при более высокой температуре начинается реакция. Отрицательная энергия активации не имеет смысла, но свидетельствует о сложности (многостадийности и прочего) происходящей реакции.

Стерический фактор говорит о вероятностном характере превращения, происходящего в химических системах при столкновении молекул. Является визуальным образом, который реализует столкновение молекул.

Для борьбы с активационным барьером существует катализ. При использовании комплекса с катализатором, значение энергетического барьера снижается. Катализатор должен ускорять химическую реакцию. Правильнее говорить, что катализатор ускоряет прямой и обратный переход химической реакции. То есть, катализатор ускоряет химическую реакцию и приводит систему к достижению равновесия. В этом случае нет

противоречия термодинамике, так же, он не влияет на термодинамические характеристики катализируемой реакции. Ингибитор обладает обратным эффектом, повышая значение энергии активации. Основными качествами катализаторов является активность, селективность и устойчивость.

Лекция 6. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Кроме способов уравнивания химической реакции, ОВР используются при расчётах батареек.

ОВР — химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего изменяется степень окисления атомов, входящих в состав частиц.

Степень окисления — формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы, исходя из (*гипотетического*) предположения о чисто ионном характере связи в данной частице. Передать электрон так, чтобы степень окисления поменялась на 1, можно, но записываются формально для упрощения записи ОВР. Даже ионы, которые существуют, не всегда имеют тот заряд, который им приписывают.

Правила расчета степени окисления (С.О.)

1. Сумма С.О. всех атомов в частице равна заряду этой частицы;
2. Более электроотрицательным атомам соответствует более низкая С.О.;
3. Для ряда атомов следует использовать, как правило, фиксированные степени окисления (щелочные металлы, фтор, бор, алюминий, лантаниды и пр.);
4. Максимальная С.О. равна номеру группы (для короткопериодного варианта подсистемы элементов, за исключением целого ряда элементов).

С.О. — формальная величина.

Окислитель и восстановитель

Окислитель (Ox) — частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны.

Восстановитель (Red) — частица, которая в ходе ОВР отдает электроны.

Восстановление — процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму.

Окисление — процесс, в ходе которого восстановитель отдает электроны и переходит в сопряженную окисленную форму.

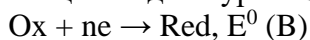
В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (Red/Ox пары). Так, образуется два сопряженных уравнивающих процессов, отвечающих за перенос электронов между элементами.

В протонном обмене, электрон не может быть расположен в пространстве, поэтому он всегда переходит от одного к другому. Даже в условиях полуреакции, существует ОВР.

Натрий — сильный восстановитель, отдает электроны, а хлор — сильный окислитель, который принимает электроны.

Сопряженные пары

Общий вид полуреакции:

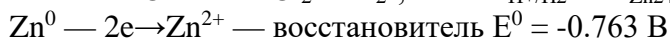
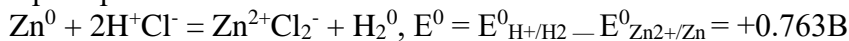


Вместе, окислитель и восстановитель образуют сопряженную пару.

Количественной характеристикой данной реакции будет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0 (\text{В})$. Чем больше E^0 , тем сильнее Ox как окислитель и

слабее R как восстановитель. Все E^0 относятся к определенному типу процессов. Для того, чтобы записать E^0 , стандартный потенциал считается для процессов принятия электрона. Для любого процесса, который соотносится со стандартным потенциалом, всё рассчитывается в переводе на 1 электрон.

Пример ОВР:



Уравнивание химических реакций

ОВР — уравнивание химических реакций или что-то ещё?

При получении уравнений химических реакций, необходимо соблюдать закон сохранения массы/заряда и закон сохранения энергии.

При получении коэффициентов реакции больших значений (коэффициенты порядка 100, 1000 и др.), следует воспользоваться способами уравнивания химических реакций:

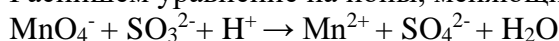
- Эвристический метод или метод внимательного всматривания не рекомендуется);
- Алгебраический — просто, но долго и не дает понимания сути. Например, решение системы линейных уравнений методом Гаусса;
- Метод ОВР — метод полуреакций (метод электронного баланса, метод электрон-ионного баланса и прочее) — рекомендуется.

В каждой ОВР есть две полуреакции окисления и восстановления:

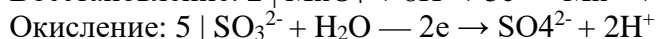
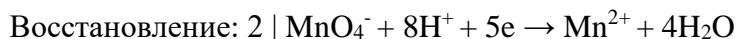
Исходное уравнение без коэффициентов:



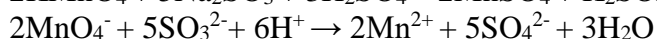
Распишем уравнение на ионы, меняющие заряд в реакции:



ОВР:



Таким образом, получим коэффициенты:



В зависимости от pH можно иметь разные условия восстановления, например, Mn^{2+} бесцветный/бледно-розовый, Mn^{4+} ярко-розовый, Mn^{6+} зеленый

Схема метода электронно-ионного баланса:

1. Найти частицы, атомы которых меняют С.О. и составить полуреакции с их участием (необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и pH среды);
2. Уравнять полуреакции добиваясь:
 - 2.1. Материального баланса (можно использовать молекулы воды, в кислой среде — протоны, в щелочной — гидроксид-анионы, в расплавах = кислород, органические вещества);
 - 2.2. Баланса по зарядам — равенства суммарных зарядов всех ионов и переданных электронов в левой и правой частях уравнения.

3. Умножить полуреакции на коэффициенты, обеспечивающие равенство принятых и отданных электронов;
4. Сложить полуреакции, добавить нужные противоионы, если нужно, записать в молекулярной форме.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста

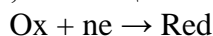
Стандартный ОВР определяется как электродный потенциал относительно стандартного водородного потенциала. По определению:

$$E^0 (H^+/H_2) = 0.000 \text{ В}$$

Стандартные условия активности всех ионов равны 1, давления всех газов - 1 бар.

Например, $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763 \text{ В}$, $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.337 \text{ В}$ (в водном растворе).

Уравнение Нернста связывает стандартный электродный потенциал с реальным, то есть, зависящим от активности компонентов. Для реакции:



Уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \xrightarrow{298K} E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b},$$

Где n — количество электронов, F — число Фарадея, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$

Если потенциал меньше нуля, реакция не будет протекать самопроизвольно.

Потенциалы необходимо складывать, учитывая количество переданных электронов (алгебраическое суммирование с учетом коэффициентов). Следствием из потенциала Нернста зависит от pH среды.

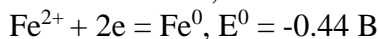
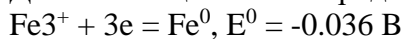
Диаграммы Латимера

Диаграммы Латимера — система обобщения количественных Red/Ox данных для конкретного элемента. Слева направо записываются соединения элемента в порядке понижения С.О.. Над стрелками указывают величины потенциалов.

Для упрощения поиска в таблицах нужных значений потенциалов, были придуманы диаграммы при разных pH для определения потенциалов химических элементов системы. Диаграммы изображаются графически — потому как располагаются элементы вдоль расположений потенциалов.

Пример построения диаграммы Латимера на основе железа:

Даны потенциалы электродных полуреакций:



Найдем $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 3E^0(Fe^{3+}/Fe^0) - 2E^0(Fe^{2+}/Fe^0) = 3(-0.036) - 2(-0.44) = +0.771 \text{ В}$

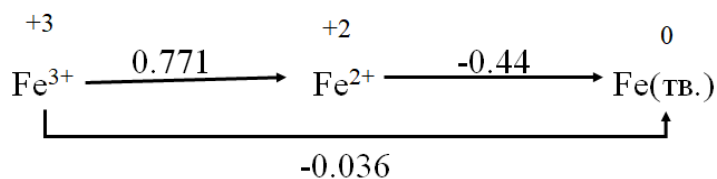
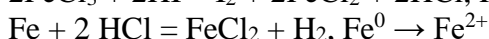


Рисунок 6.1. Диаграмма Латимера для железа

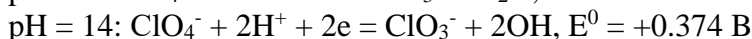
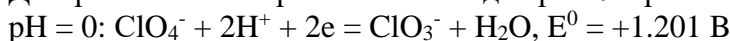
Схема взаимосогласованная, так как известны всех химические потенциалы, что позволяет посчитать все превращения системы. Перейдём к анализу диаграммы Латимера. Указанная выше диаграмма железа применима и справедлива только в определенных условиях, при $\text{pH} = 0$ (кислая среда). Из этой диаграммы следует, что:

1. Fe^{3+} — окислитель, восстанавливается только до Fe^{2+} ;
2. Fe^0 — восстановитель, в отсутствие сильного окислителя окисляется только до Fe^{2+} ;
3. Fe^{2+} окисляется под действием сильного окислителя.

Примеры реакций:



Диаграммы Латимера отличаются для $\text{pH}=0$ и $\text{pH}=14$, например:



Потенциалы электродных полуреакций различны для кислой и щелочной среды, что связано со стандартными условиями, когда $\text{pH} = 0$, $\text{pOH} = 14$ для кислой среды и $\text{pH} = 14$, $\text{pOH} = 0$ для щелочной среды. Соответственно, при расчётах необходимо учитывать параметры среды, так как: $E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +1.201 \text{ В}$, $E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = +0.374 \text{ В}$. Соответственно, изменение pH и потенциалов среды влияет на протекание химической реакции и образование химических продуктов.

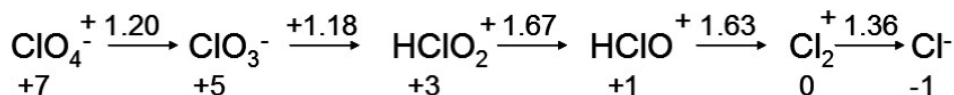


Рисунок 6.3. Диаграмма Латимера для хлора

При расчётах, стоит не забывать, что стандартный потенциал, это то, что нормировано на количество электронов.

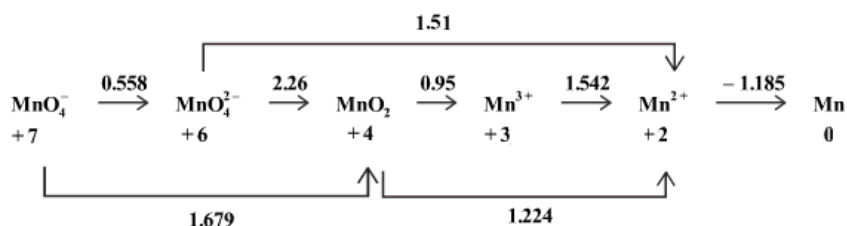


Рисунок 6.3. Диаграмма Латимера для марганца

Диаграммы Фроста

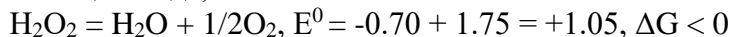
Построение диаграмм Фроста: на ОХ изображается степень окисления, на ОУ — $\text{CO}/\text{потенциал } E^0$ — вольт-эквивалента. Переход из одного состояния в другое, поднимает кривую вверх. Неявным образом добавляется вторая координата, которая

учитывает количество переданных электронов. Чем больше наклон нарастающей кривой, тем более сильные окислительные свойства проявляет Red/Ox пара:



где N — степень окисления элемента X .

В общем виде, ОВР можно записать как:



Перекись водорода относится к активным формам кислорода, которые в роли пероксид ионов, участвуют в метаболизме. Ниже представлена диаграмма Фроста для перекиси водорода (рисунок 6.4).

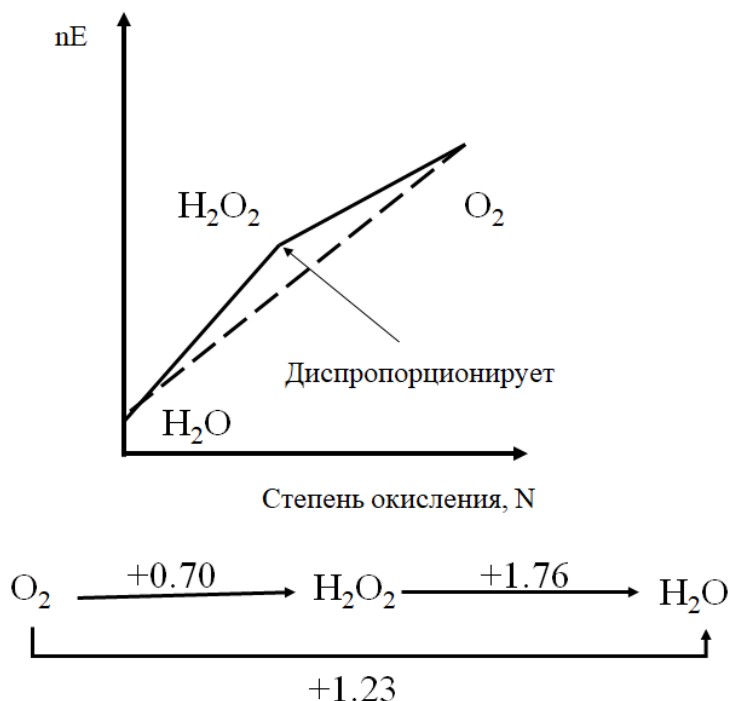


Рисунок 6.4. Диаграмма Фроста для H_2O_2

Данная диаграмма (рисунок 6.4) позволяет сказать, что при превращении из кислорода в воду, в определенной точке, распад H_2O_2 — это выгодный термодинамический процесс, поэтому все перекиси могут взрываться. Чтобы H_2O_2 взорвалась, добавляется диоксид марганца — диспропорционирование перекиси. Так же, диаграмма Фроста объясняет, что H_2O_2 долго не живет, даже при низких температурах. Поэтому, при хранении в холодильнике наблюдается её распад на воду и кислород.

Образ диаграммы Фроста позволяет сравнивать по группам, по важным рядам оксигенации происходящие процессы. На рисунке 6.5. выписаны все известные формы азота. Красная кривая — кислая среда, синяя — щелочная. В зависимости от степени окисления могут возникать разные соединения азота, а на диаграмме имеются разные изломы и впадины, характеризующие изменения в энергии. Из данного образа можно сделать следующие выводы:

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных СО выражены сильнее, чем в щелочной:

- $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2^-) = +0.93\text{В}$ (кислая среда)
 $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.01\text{В}$ (щелочная среда)
- По крутому углу наклона, следует, что HNO_3 — сильная кислота
 - В кислой среде восстановительные свойства азота в отрицательных степенях окисления выражены слабее, чем в щелочной (анализ проводится так же, за счет изменения наклонов кривой);
 - В кислой среде диспропорционируются все С.О. с образованием N_2 , HNO_3 , NH_4^+ ;
 - В щелочной среде NO и N_2O_4 сопропорционируют.

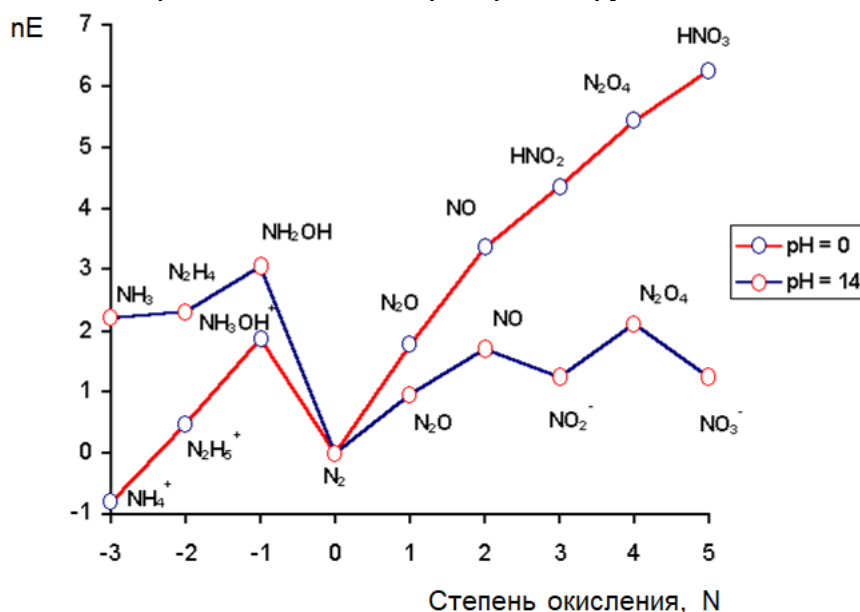


Рисунок 6.5. Диаграмма Фроста для азота в щелочной и кислой среде

Из диаграмм Фроста для Fe, Co, Ni следует, что:

- Для Fe достижима более высокая степень окисления (Fe^{+6});
- В кислой среде наиболее устойчив Fe^{+2} , в щелочной — Fe^{+3} ;
- Fe^{+6} очень сильный окислитель в кислой среде;
- Co, Ni демонстрируют похожие Red/Ox свойства;
- И в кислой, и в щелочной среде наиболее устойчивы Co^{+2} , Ni^{+2} .

Таким образом, обобщая вышесказанное, получаем, что диаграммы Фроста:

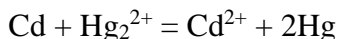
- Позволяют определить наиболее устойчивое состояние элемента в водном растворе в кислой и щелочной среде;
- Указывают на возможность диспропорционирования и сопропорционирования;
- Позволяют сравнивать Red/Ox активность различных молекулярных форм в разных степенях окисления;
- Определяют наиболее вероятные продукты Red/Ox реакций.

Примеры батарей

- Гальванические элементы

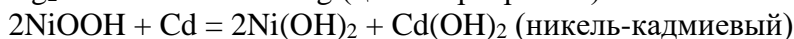
Гальванические элементы представляет собой важное применение диаграмм Фроста. Например, столб Вольта, состоящий из пластинок цинка и меди. Для увеличения тока, необходима стопка цинка и меди, проложенная мембранами из электролитов, по которым перемещаются ионы.

2. Элемент Вестона



Благодаря соединениям ртути и тяжелых металлов возникает слабо меняющийся потенциал (0.1-0.2В), что позволяет использовать элемент Вестона при калибровке электрохимических приборов. Полезный элемент с точки зрения метрологии.

3. Аккумуляторы



Аккумулятор — вторичный химический источник тока, электрохимическая система которого устроена следующим образом: анодом является металлический кадмий (в виде порошка), электролитом — гидроксид калия с добавкой гидроксида лития (для образования никелатов лития и увеличением емкости на 21-25%). ЭДС никель-кадмиевого аккумулятора около 1.45В, удельная энергия около 45-65 В/час/кг. В зависимости от конструкции, режима работы (длительные или короткие разряды), и чистоты применяемых материалов, срок службы составляет от 100 до 3500 циклов заряд-разряд. Рабочая температура -15 + 40°C. Природа такова, что аккумуляторы не способны выдержать несколько тысяч циклов.

4. Природные батарейки

Эритроциты и митохондрии используют процесс окисления глюкозы. В цепочках превращения участвуют цитохромы, содержащие железы с Red/Ox состояниями Fe^{+3} , Fe^{2+} . Данные наномашин перемещаются от внутренней мембраны к внешней и участвуют в процессах, сопряженных с градиентом протона. С точки зрения неорганической химии, работает железо, хотя на самом деле это не совсем точно.

Лекция 7. Электронное строение атома. Периодический закон Существование атомов

Первая визуализация атомов была проведена на электронном микроскопе, где они были визуализированы на острие тонкой иглы. Сканирующий зондовый микроскоп — простейший способ манипулирования атомами, но при этом не является эффективным и необходимым. На нем можно увидеть ряды атомов, мелкие объекты и реконструировать изображения исследуемых объектов.

На опыте с бабочками (электроды в форме бабочки) можно наблюдать те же самые процессы, что и при открытии явлений сложного строения атомов. Атом — делимое сложное образование. В колбе с бабочкой находится газ. Между электродами при подаче тока возникает электрическое поле, которое начинает отрывать электроны от газа — происходит возникновение ионов (некий аналог плазмы). При этом, крылья бабочки начинают переливаться, так наблюдается эффект бомбардировки электронами люминофора. Такие опыты привели к современным теориям строения атома.

Первыми теориями о строении атома, были:

- Теории желе — теория о перемешанном строении частиц атомов;
- Теория Резерфорда — показал существование орбит;
- Квантово-механическая теория строения атома водорода, которая привела

к развитию химии.

Сложности строения атомов постигались постепенно:

- Электролитическая диссоциация;
- Электролиз;
- Фотоэффект;
- Естественная радиоактивность (Беккерель, 1896 г.) — урановая смоляная руда, засвечивание фотопленки, ионизация газов, свечение флуоресцирующих веществ $Zn(RaSO_4)$.

- Супруги Кюри — Ra, Po;
- Природа β -, γ -лучей (Резерфорд, Гейзер, 1909-1911 гг.);
- Заряд электрона (Малликен, 1909 — 1914 гг.);
- Дискретность энергии электрона (Франк, Герц, 1912 г.);
- Заряд ядра равен атомному номеру (Мозли, 1913 г.);
- Открытие протона (Резерфорд, 1920 г.) и нейтрино (Чедвик, 1932 г.).

Только часть из указанных выше открытий привели к правильному строению атома.

Атом — это химически неделимая электронейтральная частица, которая состоит из электронов и атомного ядра, которое в свою очередь состоит из нуклонов — протонов и нейтронов.

В каждом атоме есть ядро, состоящее из протонов и нейтронов. Разница между ними принципиальная, хотя у них очень похожие массы (тяжелые составляющие вещества). При этом, у них разный заряд, что отображается в таблице 7.1 как 1 и 0. Баланс всей конструкции атома достигается за счет электронного облака вокруг заряженного ядра. Разница в массах электрона и нейтронно-протонным образованием ядра весьма значительна. Поэтому, можно сказать, что химики работают с весьма легкими образованиями, имеющими огромный заряд.

Из сложного строения ядра и атома, делается вывод, что у ядра есть заряд, который равен порядковому номеру (Z) химической таблицы Менделеева. N — число нейтронов вещества, которое не сильно влияет на его природу — изотопы. A — число нуклонов (массовое число). Формула ядра выглядит как:

$$A = Z + N$$

Изотопы — атомы с разными A , но одинаковыми Z . Очень сильны изотопные эффекты наблюдаются в дейтерии и тритии.

Таблица 7.1. Химическая структура атомного ядра

Частица	Символ	Масса а.е.м.	Относительная масса	Относительный заряд
Протон	1_1p	1.0073	1	+1
Нейтрон	${}_0^1n$	1.0087	1.0014	0
Электрон	e^-	0.00055	0.00054	-1

Ядерные реакции

Ядерные реакции реализуются при гораздо более сильных энергиях, чем энергия химических реакций. В таблице 7.2 представлены механизмы распада ядерных реакций.

Таблица 7.2. Ядерные реакции

Тип распада	Испускаемая частица	Процесс в ядре	Пример	Образующийся элемент
α	α -частица — ядро атома гелия 4_2He	Потери ядром α -частицы	${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Ra + {}^4_2He$	Заряд ядра меньше на 2, массовое число меньше на 4
β^-	Электрон (e^-)	${}_0^1n \rightarrow {}^1_1p + e^- + \nu^*$	${}^{14}_6C \rightarrow {}^{14}_7N + e^-$	Заряд ядра больше на 1, массовое число то же
β^+	Позитрон (e^+)	${}_0^1n \rightarrow {}^1_1p + e^+ + \nu$	${}^{38}_{19}K \rightarrow {}^{38}_{18}Ar + e^+$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
К-захват	Захват ядром электрона с близлежащего уровня	${}^1_1p + e^- \rightarrow {}^1_0n$	${}^7_4Ra + e^- \rightarrow {}^7_3Li$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
γ	Электромагнитное излучение высокой энергии	Переход ядра на уровень с меньшей энергией	Обычно сопровождается другими видами распада	Не вызывает изменения в строении ядра

e^+ — античастица, поэтому, попадая в любое вещество быстро исчезает.

Данный процесс нашел большое применение в медицинской диагностике.

Все элементы имеют долгую историю, что связано с их длительным путем по распадам из более тяжелых элементов. Распады идут с разным временем — от доли секунд, до миллионов лет. Превращение урана в свинец занимает около 10 миллионов

лет. Пути перехода из одного элемента в другой путем радиоактивного распада имеет название «радиоактивные ряды».

Излучение — дискретно реализуемая вещь. Например, свечение водородной лампы имеет нечистый лиловый цвет (желтый, красный, синий), это значит, что в сумме, до глаз доходит отражение сложных энергетических переходов в веществе. Если смотреть на энергетическую шкалу, то горизонтальными линиями будут указаны дискретные уровни энергии, которые напрямую связаны с энергетическими уровнями атома и отражают уровни строения материи. При помощи дифракционной решетки можно разнести дискретный спектр на составляющие компоненты.

Дискретность строения приводит к тому, что атом уже нельзя рассматривать как пудинг — как некую смесь, у которой внутри находятся положительный и отрицательный заряд. Скорее всего, мы не можем рассматривать его как то, что можно описать планетарной моделью Резерфорда (отрицательный заряд вращается вокруг положительного). Необходимо добавить следствие из квантовой физики — дискретность энергетических уровней.

Квантовая химия. Уравнение Шредингера

Квантовая механика предназначена для описания свойств микромира — атомов, молекул и свойств между ними. Однако, предсказание чего-то более сложного, чем два атома, требует большого количества вычислительных мощностей суперкомпьютеров. Расчёт электронной конфигурации из десяти атомов представляет собой крайне сложную математическую задачу, требующую огромных мощностей. Поэтому, для практических пользователей, требуется упрощения до двух атомов.

Основные постулаты физики для уравнения Шредингера:

1. Энергия распространяется и передается не непрерывно, а квантами. Квант энергии рассчитывается через постоянную Планка ($6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Когда частица малого размера (сопоставимая с размерами электронами), реализуется волновой дуализм — частица материи является волной и материей одновременно.

Электронные микроскопы основаны на том, что электрон разгоняется, таким образом, электрон является одновременно и материей, и источником света, что позволяет видеть объекты, гораздо меньшие, чем видимые при видимом свете (оптический микроскоп не видит объекты менее 1 мкм).

2. Принцип неопределенности Гейзенберга говорит о том, что невозможно одновременно определить координату и импульс частицы. То есть корпускулярно-волновые образования размазаны в пространстве. Крупные объекты видны, так как они тяжелые и находятся в постоянном месте.

Из принципа неопределённости возникла шутка о коте Шрёдингера, как визуализация процесса на практике. Кот помещается в черную непрозрачную коробку, при этом если состояние системы поменяется, то колба с синильной кислотой взорвется и произойдет кот моментально умрет (шутку придумали физики, а не биологи, поэтому они не знали, что от синильной кислоты смерть наступает мгновенно). В этом случае отображается состояние малых объектов с неопределённостью состояния на макрообъектах. При этом, если открыть ящик, то кот будит ни жив, ни мертв, так как его состояние не определено в данный конкретный момент времени.

3. Энергия электромагнитного излучения (в том числе, электронов), измеряется не непрерывно, а порциями — квантами. Изменение энергии от E_1 до E_2 сопровождается поглощением света с частотой ν , определенной из уравнения Планка:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

На этом основаны многие методы неразрушающего анализа вещества, когда сигнал спектра расщепляется дифракционными решетками. Так, можно описать поведение системы в зависимости от энергетических состояний.

Уравнение Шредингера имеет вид:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Psi + (E - U)\Psi = 0$$

E — полная энергия частицы с координатами (x, y, z) ;

U — потенциальная энергия частицы (x, y, z) ;

Ψ — волновая функция, описывает волны вероятности;

∇ — действующий на функцию оператор Гамильтониана:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

Смысл уравнения Шредингера в том, что оно описывает эволюцию волн вероятности (другими словами, описывает распространение волн) и волновых объектов. То есть, при решении уравнения Шредингера главный интерес представляет совокупность корпускулярно-волновых взаимодействий волн вокруг ядра за счет электростатического взаимодействия.

$|\Psi|^2$ — вероятность нахождения электрона в заданной точке пространства (x, y, z) .

При нахождении рядом объектов больших размеров, между ними так же будет происходить обмен электронами, однако вероятность этого очень мала. Поэтому, вероятность существования телекинеза или интуиции с точки зрения волновой функции не следует.

Уравнение Шредингера имеет аналитическое решение *только для водорода и водородоподобных ионов*: для других атомов и ионов — приближенные решения.

Решением уравнения Шредингера являются волновые функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ соответствующие им энергии E_1, E_2, \dots, E_n .

Волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, называется орбиталью — областью пространства, вероятность нахождения электронов в которой $\geq 95\%$.

Таблица 7.3. Характеристики квантовых чисел

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечания
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., $(n-1)$ всего n значений для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы l : 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f)
Магнитное (m_l)	-1, ..., 0, ..., 1 Всего $2l + 1$ значений для	Ориентация момента количества движения —	При помещении в магнитное поле орбитали с

	данного l	расположение орбитали в пространстве	различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm 1/2$ Не зависит от свойства орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают \uparrow или \downarrow

Орбитальное квантовое число имеет знак, который помогает описать симметрию орбиталей. Образование химических связей связано с перекрыванием орбиталей, что характеризуется их симметрией.

Спиновое квантовое число s — направление (проекция) собственного магнитного момента $+1/2$ и $-1/2$.

Таблица 7.4. Некоторые представления о квантовых числах

n	l	m_l	Орбиталь	Число орбиталей
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	4
	1	-1, 0, 1	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	
3	0	0	3s	9
	1	-1, 0, 1	$3p_x, 3p_y, 3p_z$	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xx}, 3d_{xx-yy}$	
4	0	0	4s	16
	1	-1, 0, 1	$4p_x, 4p_y, 4p_z$	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{x^2}, 4d_{x^2-y^2}$	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$4f_{x^3}, 4f_{y^3}, 4f_{z^3}, 4f_{x(y^2-z^2)}, 4f_{y(x^2-z^2)}, 4f_{z(x^2-y^2)}, 4f_{xyz}$	

Частицы с нецелочисленным спином, как электрон, имеют важный ряд правил:

- Правило Паули — в атоме не существует двух электронов состояния которых описывается одинаковым набором всех (4) квантовых чисел. Поэтому $N=2n^2$ (ёмкость оболочки) — спаривание электронов на одной орбитали.
- Правило Хунда — в пределах одного подуровня электроны распределяются так, чтобы суммарный спин был максимален — суммарный спин электронов на одинаковых расстояниях стремится к максимуму энергии спаривания электронов.
- Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского) — энергия увеличивается в порядке возрастания суммы $n+l$.

Для описания более сложных систем, необходимо представить, что волна — это волна на масштабах расстояний, соизмеримыми с размерами атома. При удалении от атома, разные электроны с разными l и n будут характеризоваться разными вероятностями нахождения.

Форма и ориентация электронного облака в пространстве определяет знак волновой функции:

$$\Psi = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$ — радиальная часть волновой функции. Изменение электронной плотности как функция расстояния от центра ядра определяет размер орбитали;

$Y(\theta, \varphi)$ — угловая часть волновой функции.

Таким образом, в зависимости от главного и побочного квантового числа, электрон по-разному проникает к ядру. То есть, положительный и отрицательный заряд по-разному взаимодействуют.

Для сложных систем необходимо ввести понятие *экранирование* — условное состояние, когда электроны делятся на электроны внешней и внутренней оболочки. Влияние внутренних электронов может быть суммарно описано как некая константа, которая влияет на проникновение (некую степень взаимодействия, компактности) внешних электронов. Данное изменение внутренних электронов удобнее всего рассматривать как эффективный заряд ядра. Константа экранирования немного снижает общий заряд ядра.

Периодический закон

Открытие химических элементов длится всю историю человечества. В настоящее время, новые элементы не создаются, а синтезируются — при помощи химических реакций пытаются создать сверхтяжелые элементы.

Алхимики в 18 веке знали только 4 «элемента», среди которых были азот, водород, кислород, хлор, кобальт, платина, никель, марганец, вольфрам, молибден, уран, титан, хром, платиноиды, редкоземельные элементы (РЗЭ) и инертные газы.

Систематизация:

- Триады Дёберейнера (1829 г.);
- Первый химический конгресс (1860 г., Кардериуэ);
- Спираль де Шанкуртуа (1862 г.);
- Таблица Оudinга и Л Мейера (1970 г.);
- Таблица Менделеева (1869 г.);
- Коротко- и длиннопериодные варианты (всего — 700);
- IUPAC version (18 колонок);
- США IA — VII A, IB — VII B, VIII — 3 и O;
- Россия — I — VIII группы.

Спираль де Шанкуртуа — первая попытка представления систематизации элементов. Представляет собой расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): похожие элементы попадают в вертикальные столбцы.

Закон октав Ньюлендса — расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): каждый восьмой элемент обладает похожими свойствами (настаивал на том, что длиннее «период» е должен быть).

Классификация элементов по Оudinгу — расположение в порядке возрастания атомных масс и валентности

Периодическая таблица по Лотару Мейеру — расположение в порядке возрастания атомных объемов (удельное физическое свойство). Период может изменяться (триады Дёберейнера и октавы Ньюлендса присутствуют).

Первоначальная периодическая таблица Д.И. Менделеева — расположение в порядке возрастания атомных весов (масс), но изменил атомные веса ряда элементов (U-240, был последним элементов). Назвал систему естественной, предсказал существование новых элементов.

Обсуждение природы X-лучей (рентгеновских лучей), которые позволяли видеть на просвет разные предметы с разной степенью поглощения X-лучей. Закон Мозли сыграл в данном вопросе большую роль, так как устанавливал закономерность между

длиной волны излучения при торможении электронов в веществе от порядкового номера в веществе. Дело в том, что при разгоне, электроны выбивают другие электроны с внутренних уровней, потом, в процессе релаксации возникает переход на внутренние уровни, которые и регистрировались. Данные измерения позволили перейти от атомной массы к порядковому номеру ядра.

Нильс Бор в 1921 г. создал квантовую теорию строения атомов и схему формирования их электронных конфигураций по мере роста заряда ядра.

Формулировки периодических законов:

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

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Естественный ряд химических элементов образует систему с периодическим изменением электронной конфигурации и свойств химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ.

Длиннопериодическая таблица заполняется в соответствии с обителями. Поэтому, есть s-блок (слева), p-блок (слева), d-блок (середина), f-блок (примечания).

Водород — особый элемент, который имеет один электрон, который ведет себя как псевдогалоген. Иногда, его помещают в 17 группу, хотя правильнее ставить в первую группу.

1. Элементы–неметаллы (p-блок);
2. Число валентных электронов $n=N-10$;
3. Электроотрицательность увеличивается слева направо и снизу-вверх;
4. Основные положительные степени окисления n , $n-2$;
5. Основная отрицательная степень — $(8-n)$;

Содержит 25 элементов-неметаллов, 3 из них радиоактивны. Элементы p-блока образуют молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми квантовыми числами, а также:

- Плохо проводят электрический ток;
- Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью;
- Имеют высокие значения электроотрицательности, большие потенциалы ионизации;
- Легко образуют анионы, реагируя с металлами;
- Не выделяют водород из кислот;
- Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами;
- Образуют молекулярные фториды;
- Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами.

Благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон, слабочувствительны к взаимодействиям за счет полного заполнения электронных оболочек системы за счет чего происходит стабилизация системы. Характеристика инертных газов выглядит следующим образом:

1. Имеют завершенные электронные оболочки;
2. Очень реакционноспособны;
3. Гелий, неон, аргон не образуют химических соединений;

4. Известны производные ксенона в степенях окисления +2, +4, +6, +8.

В основном, периодическая система состоит из металлов. У них больше d и f-подуровней, больше число s и p.

S-блок металлов включает в себя щелочные и щелочноземельные металлы и бериллий и магний, которые приближаются к щелочноземельным, но ведут себя немного отлично. Свойства s-блока:

1. Электронные конфигурации, как у неметаллов — незавершенный p-подуровень
2. Легкоплавкие металлы
3. Малые значения $I_{\text{ж}}$
4. Устойчивы положительные степени окисления +n и +(n-2)ж
5. Вниз по подгруппе увеличивается стабильность степени окисления +(n-2)ж
6. Химическая активность меньше, чем у s-металлов.

f-металлы включают в себя 2 семейства — лантаниды и актиниды.

Лекция 8. Химическая связь

Химическая связь. Метод валентных связей

Из 120 элементов таблицы Менделеева, химические связи не образуют несколько инертных газов. В газовой фазе можно поймать молекулы, которые нельзя выявить в чистом виде. С помощью методов математического расчета и молекулярной динамики можно сделать предположения об элементах, которые будут формироваться, если система становится более стабильной при наличии большего количества атомов — система образует собственную химическую связь.

С учетом многообразия химических связей, определение химической связи звучит следующим образом — при сближении атомов, на каком-то расстоянии формируется некое новое состояние (система). Если образовавшаяся система более стабильная, значит есть что-то, что называется химическая связь. Химическая связь — совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов, или ионов. Это результат одновременного действия притяжения и отталкивания сближающихся атомов. Любая химическая связь, это электростатическое взаимодействие, которое формируется из-за изменения электронной плотности (учитывая волновые взаимодействия электронов как корпускулярно-волновых частиц).

Притяжение — электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами или частичными (эффективными) зарядами; электронное взаимодействие с образованием связывающих орбиталей; дипольные силы. Притяжение не может происходить бесконечно, до схлопывания двух частиц вместе, всегда есть состояние баланса.

Отталкивание — электростатическое взаимодействие одноименно заряженных ионов или частичных зарядов; электронные взаимодействия замкнутых оболочек. Это электростатическое отталкивание сблизившихся ядер.

Соединения «без» химической связи — катенаны и ротоксаны. Очевидно, что при сближении атомом образуется более стабильная химическая система, что свидетельствует о существовании химических связей при взаимодействии органических колец — молекулярных триггеров, которые содержат в себе сильные химические связи, а между самими кольцами химических связей нет, потому как они удерживаются неким неизвестным образом.

Ротоксаны характеризуются центральным подвижным кольцом, которое представляет собой молекулу. Данные соединения нашли применение в качестве материалов. Если поместить заместитель на это движущееся кольцо, то образуется некий энергетический барьер с одной части молекулы на другую, что представляет собой некий бит информации. Так, молекулу ротоксана можно рассматривать как переключатель, за счет внешнего воздействия энергии. Если это так, то даже при перемещении кольца из одного конца молекулы в другую, будет происходить изменение энергии. Можно предположить, что это Ван-дер-Ваальсовы силы, а значит, в молекуле есть некие химические связи.

Примеры химической связи:

1. Длина связи — расстояние между атомами. Существует корреляция между длиной связи и прочностью связи. При разведении атомов на большое расстояние, химическая связь порвется, при сильном сближении, после достижения минимума энергии, энергия системы начнет возрастать, что будет свидетельствовать об нарушении электронной оболочки атомов и система выйдет из состояния равновесия.

2. Валентный угол — когда атомов больше, чем 2.
3. Энергия связи $E = -D$.
4. Распределение электронной плотности.

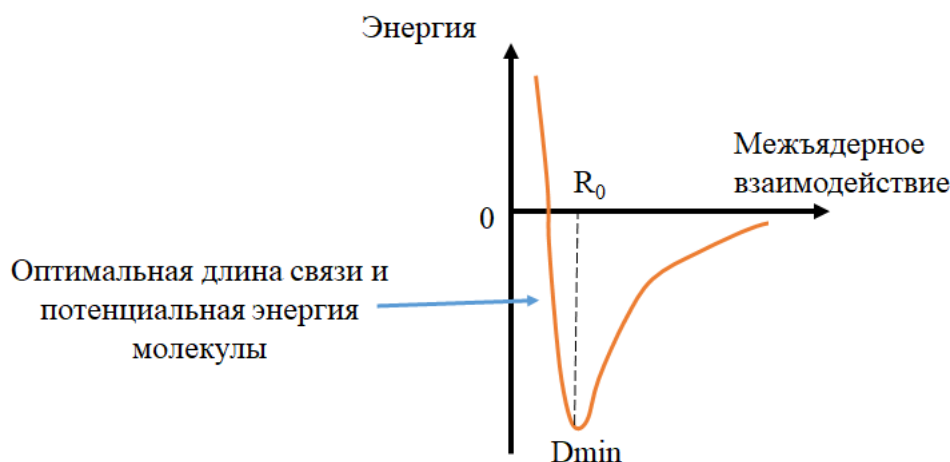


Рисунок 8.1. Распределение электронной плотности

Силы объединяющие атомы в молекулы:

1. Электростатические взаимодействия (взаимодействия зарядов, ионная связь);
2. Ковалентные взаимодействия (перераспределение электронной плотности, перекрывание орбиталей);
3. Дипольное взаимодействие (произошло смещение электронной плотности с образованием диполя, Ван-дер-ваальсовы силы).

Аргон — не ион, не формирует стабильных химических соединений, при охлаждении становится жидким. Это становится возможным из-за смещения электронных областей ядра, таким образом возникают слабые диполи, которые вызывают взаимодействия из-за достаточности низких энергий при низких температурах.

При перераспределении электронной плотности вблизи ядер, за счет химических связей образуется молекула. Распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$
$$\hat{H} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2m} \right) \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)$$

\hat{H} — оператор Гамильтона (гамильтониан)

Точное решение уравнения Шредингера существует только для H_2^+ , для более сложных систем осуществляется выбор приближений.

Ковалентная связь.

При рассмотрении ковалентной связи используют два различающихся подхода:

1. Метод валентной связи (МВС) возник исторически из-за работ Льюиса, Полинга, Лондона, Гайтлера, Слэйттера. Данный метод прост, но имеет много ограничений.

2. Метод молекулярных орбиталей (ММО) правильно использовать, дает более обобщенную картину.

Общий подход для обоих методов заключается в том, что общая функция, которая формирует электронную пару — наложение (интерференция волны) отдельных фрагментов. То есть можно сложить орбитали таким образом, чтобы получилось перекрытие валентных орбиталей (рисунок 8.2) электрона между двумя ядрами. Таким образом, можно формировать некое более стабильное состояние, в котором будут реализовываться силы электростатического взаимодействия.

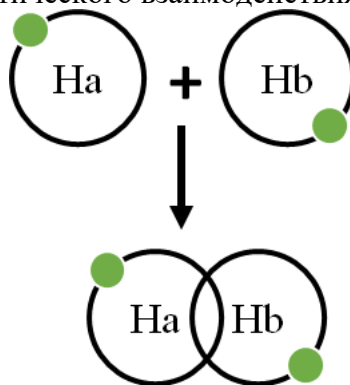


Рисунок 8.2. Перекрытие валентных орбиталей

Концепция Льюиса

Обычный подход рассмотрения ковалентной связи включает себя пару электронов, а не один. Согласно концепции Льюиса, ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару (таблица 8.1)

Таблица 8.1. Электронные пары по Льюису

Символ	Электронная пара	Связь	Графическое представление???
A-B	1 электронная пара	Одинарная	
A=B	2 электронные пары	Двойная	
A≡B	3 электронные пары	Тройная	

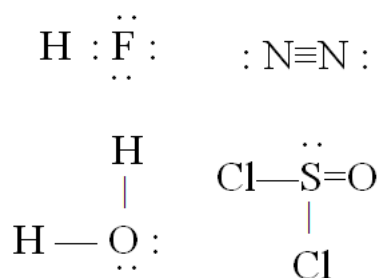


Рисунок 8.3. 1 и 2 электронные пары в молекулах

Отличительной и одновременно плохой чертой правила Льюиса, является необходимости выполнения правила октета: каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению 8-электронной валентной конфигурации.

Таким образом, в металлах, будут нарушаться правила октета. Однако, ковалентные связи обычно образуются в неметаллах, для которых данное правило замечательно работает. При наличии атома с конфигурацией s и некоторым количеством p -электронов, то если электронов меньше, чем максимально допустимая емкость этой оболочки, то другие атомы могут отдать электроны, для образования химических соединений и заполнения свободных ёмкостных ячеек.

Насыщаемость связи — поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется октет.

Схема Льюиса не всегда верна. Для резонансных соединений (несколько равновероятных состояний соединения, например, $O=S=O$ и $O=S-O$) должно реализовываться некое промежуточное состояние между возможными способами записи.

При рассмотрении графита и графена, можно выделить тонкий структурный слой. Если от графита отщепить тонкий слой графена (углерод с сильными ковалентными связями в слоях и некими слабыми связями между слоями), то он будет обладать большой емкостью. В этих слоях возможно перемещение электронов. В формализме Льюиса данный процесс невозможно описать. Он возникает, только если принять во внимание существование неких размазанных между слоями делокализованных электронов.

Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называются гипервалентными. Например, PF_5 имеет форму тригональной бипирамиды, SF_6 имеет форму октаэдра. Для образования этих веществ, требуется разместить электроны на следующих электронных уровнях, что нарушает правило октета.

В методе Льюиса для простых молекул можно рассматривать эффект поляризуемости связи. Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более электроотрицательного атома. Такая связь называется полярной. Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению частичных зарядов на атомах. На данном механизме основана органическая химия.

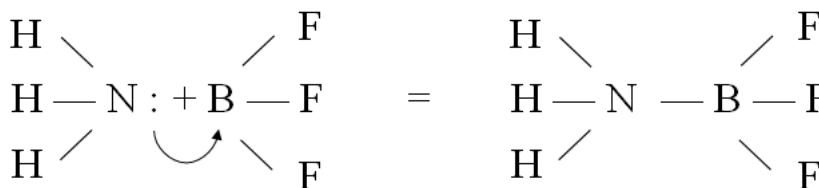
Ковалентная связь может давать полярную связь, которая может плавно перетекать в ионную связь. Если рассматривать ковалентную связь как делокализацию, то в некоем предельном случае, будет возникновение металлической связи. Металл — пример ковалентной связи с полностью делокализованными электронами, либо он похож на ионную связь, когда есть некий остов из ионов металла, которые отдали свои ионы и есть ионы, против которых направлен электронный газ. Поэтому, сложно говорить о четком определении типа связи, хотя классификация связей существует. Преимущественно, в природе нет чистых связей, есть, например, ионная связь с частично ковалентным характером.

Донорно-акцепторная связь

Донорно-акцепторным, называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью другого атома другой молекулы. Пример образования ковалентной связи, которая фактически является ионной (рисунок 8.4):

Донор представляет электронную пару, акцептор — свободную орбиталь:

$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (имеет сильнополярную связь связанную с изменением энергии Гиббса в кристаллической решетке)
 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$



Донор представляет электронную пару
Акцептор – свободную орбиталь

Рисунок 8.4. Образование соединения за счет наличия ковалентной связи (донорно-акцепторное взаимодействие)

При добавлении избытка аммиака в медный купорос образуется окрашенное соединение — не активированный бледно-голубой ион меди, а тетрааммиакат меди, который будет содержать около центрального иона меди 4 молекулы аммиака. Данное взаимодействие можно рассматривать как донорно-акцепторное, но это не совсем точно (о правильном механизме образования таких соединений будет дальше в курсе).

Недостатки метода валентных связей (МВС)

1. Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов (например, H_2^+ не является молекулой, которая образует «нормальные» ковалентные связи с кратным числом атома);
2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул (O_2 в жидком состоянии притягивается к магниту из-за диамагнетизма — наличия неспаренных электронов. МВС не рассматривает неспаренные электроны как класс);
3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул (для возбужденных состояний данный метод не работает, поэтому он не может предсказать какой спектр образует молекула. Рассматривает только основное состояние);
4. Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные состояния (нарушение правила октета).

Метод молекулярных орбиталей (ММО)

В методе молекулярных орбиталей нет ограничений на рассмотрение одной электронной пары. В данном методе рассматривается вся совокупность атомов, которую образуют молекулы. В этой совокупности есть так же ещё одна совокупность для орбиталей электронов. В данном методе рассматриваются все взаимодействия и интерференции. Таким образом, рассчитываются или предсказываются все взаимодействия, которые будут, если молекула образуются. После, все доступные электроны распределяются по всем образовавшимся межмолекулярным орбиталям. ММО представляет собой некое обобщение МВА (2 атома и 1 электронная пара), так как в ММО рассматривается любое количество атомов и любое количество электронов. Расчет предсказывает, как будут взаимодействовать отдельные электронные орбитали, как образуются молекулярные орбитали — некая комбинация отдельных волновых

функций орбиталей, каждая из которых вносит вклад в систему. Далее, доступные электроны распределяются по формирующимся орбиталям.

Основные положения ММО:

1. Орбитальная аппроксимация

$$\Psi = \varphi_1 \times \varphi_2 \times \dots \times \varphi_n$$

Волновая функция N-электронной системы есть продукт N одноэлектронных волновых функций

Молекулы, в которых много атомов рассчитать крайне сложно. Так как рассматривается движение каждого электрона в поле остальных электронов и всех ядер (распространение квантовомеханических законов на молекулу в целом). Так, происходит обобщение системы, но при этом, есть потеря визуальных черт представлений молекулы. Уже нельзя говорить о направленности связей. Зато, могут быть нормальные, электрон-избыточные и электрон-дефицитные связи. Главное — правильным образом сочетать атомные орбитали по энергии и симметрии (из формы орбитали и +/- волновых функций).

2. МО-ЛКАО — молекулярная орбиталь, есть линейная комбинация атомных взаимодействий.

Метод МО-ЛКАО позволяет предположить, как надо распределить базисные модели по взаимодействию. Какие-то могут включаться, какие-то могут не включаться. Если базисные модели включаются, то происходит перекрытие орбиталей и разрыхления — интерференция. Либо орбитали не взаимодействуют, тогда их считают не участвующими в химической связи. Конечная волновая функция — комбинация нужных орбиталей атомов с некими коэффициентами. При отсутствии вклада орбиталей, волновая функция может быть равна нулю:

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Для любой молекулы МО равно числу всех АО (атомных орбиталей)

$(c_i)^2$ — мера участия i-ой АО в данной МО

$|\varphi_i|^2$ — вероятность распределения электрона i-го атома в молекуле

Для примера, рассмотрим связывающие и разрыхляющие МО для молекулы H_2 .

У водорода обе МО неразличимы (обозначим их как $1s_A$ и $1s_B$).

1. При сложении этих орбиталей образуется связывающая МО:

$$c_A^2 + c_B^2 = 1$$

$$c_A = c_B = 1$$

$$\Psi_0 = \varphi_A + \varphi_B$$

Связывание характеризуется положительным перекрыванием АО и конструктивной интерференцией. Энергия орбитали низкая.

2. При вычитании орбиталей образуется разрыхляющая МО:

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \text{ (образование электронной пары)}$$

$$c_A = 1; c_B = -1$$

$$\Psi_0 = \varphi_A - \varphi_B$$

Разрыхление характеризуется отрицательным перекрыванием АО и деструктивной интерференцией. При попадании электрона в это состояние, образуется возбужденное состояние молекулы. Так, может образоваться разрыв связи, при которой энергии связи = 0 и молекула может распасться на два атома водорода. Энергия орбитали высокая.

Если убрать возбуждение, то электроны будут располагаться на связывающей МО, что приведет к образованию молекулы.

При соединении двух атомов, электроны попадают в состояние с более низкой энергией на МО. Так, образуется выигрыш по энергии с образованием более стабильной ситуации, в которой происходит формирование связи, энергия которой коррелирует с размерами молекулы. В ММО все конфигурации, имеющие наименьшую энергию (основное состояние) позволяют говорить об расстоянии между атомами, пространственном расположении и углами между атомами.

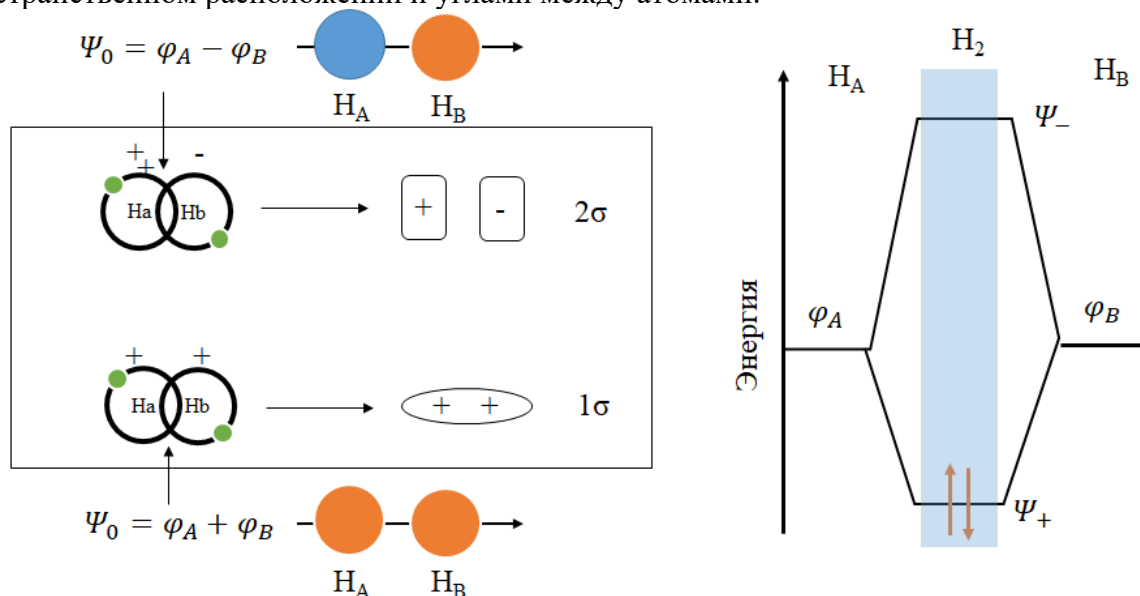


Рисунок 8.5. Диаграмма молекулярной орбитали (МО) молекулы H_2

Молекула H_2 рассматривает ММО и МВС. Однако, молекулы H_2^+ и H_2^- не рассматриваются в МВС. В ММО, при удалении электрона с орбитали, ион становится парамагнитным (неспаренный электрон). Таким образом, получаем, что у молекулы, порядок связи $1/2$. У H_2 порядок связи равен 1. H_2^- порядок связи равен $1/2$. H_2^+ и H_2^- имеют большие длины связей, меньшие порядки связей и соответственно, меньшие энергии связей относительно H_2 . При добавлении ещё одного электрона, молекула перестанет существовать.

Образование σ и π связей происходит благодаря симметрии орбиталей. Наличие квантового числа l , описывающего форму орбиталей позволяет комбинировать не только абсолютно одинаковые орбитали, но и похожие орбитали. При рассмотрении водорода, есть две σ -связи, так как на линии, соединяющей два атома есть концентрация электронной плотности.

При рассмотрении p_x орбитали, один её лепесток будет направлен в плоскости s -орбитали, в результате чего образуется концентрация электронной плотности σ -связи.

sp_z орбитали перекрываться не будут, так как имеют разный порядок симметрии.

$p_x p_x$ — образование π -связи, электронная плотность лежит над воображаемой линией, соединяющей атомы

Для перекрывания орбиталей должно выполняться два правила:

1. Близость по энергии;
2. Близость по симметрии.

Гетероатомные молекулы

Молекула HF обладает парамагнитной связью:

АО: $1s(\text{H})$, $2s(\text{F})$, $2p(\text{F})$ — всего 8 валентных электронов

Перекрытие орбиталей:

$1s + 2s + 2p_z$ (σ -тип)

Не участвуют в перекрытии (нет энергии по симметрии или разная энергия):

- $2p_x + 2p_y$ (π -тип)
- $2s(\text{F})$, $2p(\text{F})$ ниже по энергии, чем $1s(\text{H})$ электронов плотность смещается

к атому фтора. В этом случае можно говорить, что фтор перетягивает на себя обобщённые электроны. Так, будет наблюдаться полярная связь.

Изоэлектронные молекулы — молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях (например, B_2 , F_2 , N_2^{4-}).

Ионная связь

Ионная связь — взаимодействие противоположных зарядов. При этом, происходит перенос электронов от одного иона к другому за счет электростатических взаимодействий.

Чистых ионных связей не бывает, однако, в данной связи теряется направленность связи, можно рассматривать катионы и анионы как отдельные шарики (важно для моделирования) и формирование кристаллических решеток.

В кристаллической решетке происходит не просто перенос электрона с катиона к аниону, а есть компенсация заряда, которая обуславливает большой энергетический выигрыш при формировании твердофазного продукта.

Характеристики ионной связи:

1. Ненаправленность;
2. Недеформируемость электронных оболочек;
3. Значимость кристаллического строения.

Из закона Кулона, через взаимодействие зарядов можно посчитать энергию кристаллической решетки:

$$E_{\text{крист}} = A(|Z_1| \times |Z_2| \times e^2)/r$$

A — константа Маделунга, зависит только от взаимного расположения атомов в кристаллической структуре. Отличается для разных ионов соединений.

Кристаллические вещества с ненаправленной связью стабилизируются только за счет электростатических взаимодействий. При растворении в воде, энтропия таких веществ повысится из-за образования заряженных частиц в растворе.

Ван-дер-Ваальсовы силы

Ван-дер-Ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий. Это слабые длиннодействующие силы. Совокупность большого количества слабых взаимодействий обуславливает работу белков.

Существует три типа Ван-дер-Ваальсовых сил:

1. Диполь-дипольное взаимодействие — взаимодействие постоянных диполей (диполь — это частица с положительным и отрицательным зарядом на малых расстояниях). Самое сильное из Ван-дер-Ваальсовых сил.
2. Индукционное притяжение — взаимодействие постоянного и наведённого диполей.
3. Дисперсионное притяжение — взаимодействие мгновенных диполей (возникают при температурах выше абсолютного нуля, когда есть моментальные смещения оболочки относительно ядра). Самые слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Водородная связь

Особый тип связи, который комбинирует сильные донорно-акцепторные взаимодействия и дипольные взаимодействия.

Лекция 9. Химическая связь

Молекулы — сложные

Химическая связь — очень важная для химиков тема. Эта лекция будет так же посвящена химическим связям, но не их типам, а конформациям, конфигурациям и др.

Наиболее важно для тех, кто работает с полимерами, органикой и биологическими объектами, то, что действует в ферментативных системах. Например, конфигурация рибосомы определяет то, какие молекулы она может создать.

Создание сложных молекул обусловлено наличием водородной связи. Для водородной связи всегда необходимо наличие двух (сильно)полярных ковалентных связей с участием атома водорода и электроотрицательного атома (кислород, азот, галоген). Водородная связь похожа на диполь-дипольное взаимодействие и на донорно-акцепторное взаимодействие, однако, комбинация атомов, которая в существенной степени увеличивает прочность связи, позволяет считать её неким особым случаем стабилизации молекулы.

Координационная связь, это комбинация электростатических взаимодействий. При наличии молекулы с большим количеством азота, происходит его координация вокруг некоторых атомов. При добавлении к такой молекуле иона, происходит его координирование вокруг молекулы, что приводит к образованию комплексному соединению, которое меняет свой объем.

Направленность связи

Образование новой связи приводит к образованию нового качества, которое можно использовать при синтезе материалов.

BF_3 имеет форму плоского треугольника, при этом, похожая молекула — NF_3 имеет форму тригональной пирамиды. Ковалентная связь образуется в направлении между атомами. Бывают Т-образные и линейные конфигурации.

Гибридные орбитали

sp^3 : если расписывать через МО-ЛКАО, то через схематическое изображение, можно расположить в пространстве, чтобы максимально отдалить их друг от друга

sp^2 : «нано» углеродные соединения. Треугольник. С образует плоские графеновые сетки (мономолекулярный слой углерода, соединений в виде пчелиных сот, так как у каждого С есть соседи в виде треугольника). Графеновые сетки можно свернуть в углеродную нанотрубки, из которой можно сделать сенсоры, острия, позволяющие определять расположения молекул. Нанотрубки получают на каталитически активных подложках железа.

Понятие о гибридизации вводят для объяснения геометрической и энергетической равноценности химических связей, которые представляются как локализованные между взаимодействующими атомами. Однако, такие подходы возможны только в двухатомных молекулах и элементах начальных периодов (первого и частично второго), так как в них химическая связь полностью локализована. Главное — это равноценность связей, образованных электронными парами.

Только у атомов элементов второго периода, состав электронной оболочки состоит из 1s-оболочки. Как следствие, валентные 2s и 2p орбитали находятся в той же области пространства. Только в этом случае происходит уравнивание орбиталей,

которые образует молекула. Данное ограничение позволяет объяснить, что смешивание орбиталей реально.

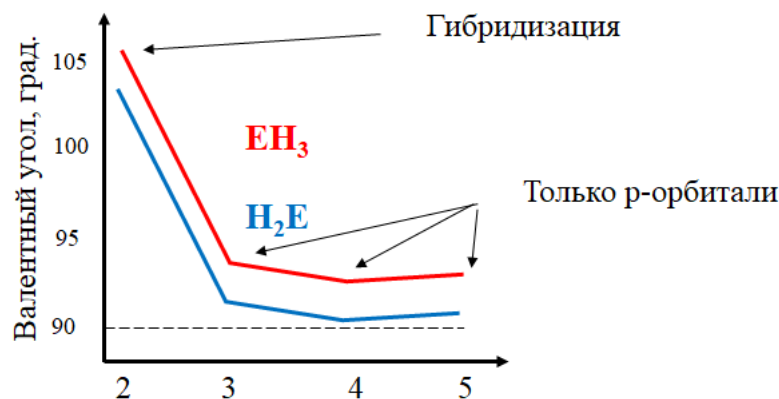


Рисунок 9.1. Ограничения смешивания орбиталей

По валентному углу можно определить, происходит смешивание орбиталей или нет. Для более тяжелых атомов, где энергия орбиталей расходится, взаимодействуют только те орбитали, по которым можно было предположить, что они играют наибольшую роль (р-орбитали). Уже не идет добавление s-орбитали, что не является уравниванием системы.

Метод Гиллеспи

Геометрия, с которой связана молекула — одна из ключевых вещей, которая определяет протекание химических реакций, доступность атомов при химических реакциях, возможность подхода к реакционным центрам сложных молекул. Поэтому, любая молекула должна рассматриваться не только исходя из знания о том, какого типа химическая связь в них присутствует, и о том, какого типа связь существует между молекулами, но и ту, какую конфигурацию принимает молекула в основном и возбужденном состоянии.

Любая молекула в стабильном, основном состоянии имеет геометрическую форму, соответствующую минимуму энергии. Соответственно, максимальными энергиями всех имеющихся химических связей. Если под химической связью понимать электронную пару — сгусток отрицательного заряда, то в простейшей электростатической теории (метод Гиллеспи), необходимо учитывать, что минимизация ослабления химической связи происходит при минимизации отталкивания электронных пар. Отталкивание приводит к минимизации энергии Гиббса, что приводит к попаданию в состояние локального минимума, где молекула находится в основном равновесном состоянии и молекула находится в равновесии.

В методе Гиллеспи электронные пары неделимы они делятся по типам на связывающие и не поделённые электронные пары.

Такой простой подход, позволяющий символизировать связь, позволяет обобщить и рассмотреть простую задачу о минимизации энергии и определения расстояния между электронами электронной парой. Вместо растяжения, связи меняют углы между центральными атомами, что и будет связываться с минимизацией электронных пар. В этом и состоит основа метода Гиллеспи.

Коротко, метод Гиллеспи, можно охарактеризовать, как теория взаимного отталкивания электронных пар.

Основа — метод МВС:

1. Направленность ковалентной связи;
2. Связь 2с-2е (двухцентровые — двухэлектронные взаимодействия).

Задача метода: определить (предсказать) геометрическую конфигурацию молекул и ионов на основе установления числа электронных пар, окружающих центральный атом.

Данный метод очень эффективно, за счет упрощений, позволяет предсказать конфигурацию молекул.

Положения метода Гиллеспи

Правило 1: поделенные и неподеленные электронные пары располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы быть максимально удаленными друг от друга.

Правило 2: неподеленная (не связывающаяся) электронная пара занимает больший объем, чем поделенная (связывающаяся).

Важное правило, так как позволяет более точно предсказывать конфигурации.

Пример: у метана 8 электронов — 4 пары электронов — 4 связи — тетраэдр (при равномерном распределении электронных пар в пространстве)

Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы (трехмерный объект): 2 пары — прямая, 3 пары — треугольник, 4 пары — тетраэдр, 5 пар — бипирамида, 6 пар — октаэдр, 7 пар — пентагон бипирамида. Когда говорят о правиле Гиллеспи, речь идет о трехмерном изображении. Стерическое число (СЧ) складывается из поделенных (L) и неподеленных (E) электронных пар:

$$СЧ = L + E$$

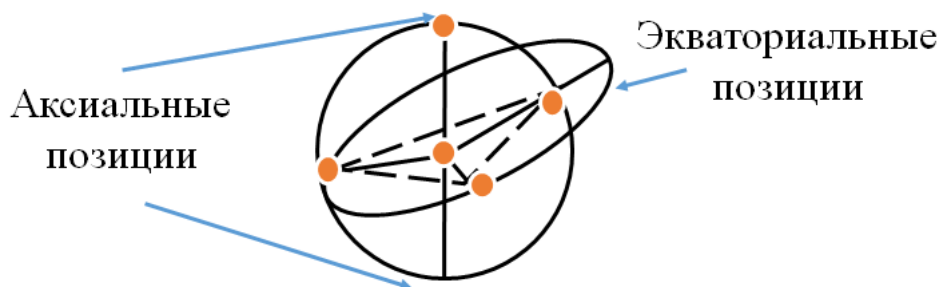


Рисунок 9.2. Тригональная бипирамида

Аксиальные позиции — те, которые располагаются на оси, которая перпендикулярна плоскости, в которой располагается атом.

Из-за правила 2, экваториальное положение неподеленных электронных пар энергетически предпочтительней, так как они больше и могут минимизировать свое отталкивание.

Применения метода Гиллеспи

NH_3 не является плоским треугольником в плоском состоянии, что хорошо объясняется при помощи метода Гиллеспи:

Молекула NH_3 имеет всего $8e \rightarrow [5e(\text{N}) + 3e(\text{H})] \rightarrow 4e \text{ пары} \rightarrow 3 \text{ } 2s-2e \text{ связи} + 1 \text{ неподеленная пара}$. Получается, молекула NH_3 имеет тип AB_2E , где А — центральный член, В — лиганд ($2s-2e$ связь), Е — неподеленная пара.

Геометрия — тригональная пирамида, угол $\text{H-N-H} = 107.3$. Большой угол объясняется длинными связями.

Угол воды $\text{H-O-H} = 104.5$ из-за наличия двух неподеленных электронных пар.

Таблица 9.1. Форма молекул при различных стерических числах (СЧ) и неподеленных пар $\text{Al}_{q-n}\text{E}_n$

СЧ, q	Число неподеленных пар, n	Структура молекул	Пример
4	0	Тетраэдрическая	$\text{CH}_4, \text{CF}_4, \text{SO}_4^{2-}$
4	1	Тригонально-пирамидальная	$\text{NH}_3, \text{PF}_3, \text{AsCl}_3$
4	2	Изогнутая	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{SF}_2$
5	0	Тригональная бипирамидальная	$\text{PF}_5, \text{PCl}_5, \text{AsF}_5$
5	1	Искаженная тетраэдрическая	$\text{SF}_4, \text{FCl}_3$
5	2	Т-образная	ClF_3
5	3	Линейная	$\text{XeF}_2, \text{I}_3^-, \text{IF}_2^-$
6	0	Октаэдрическая	SF_6
6	1	Квадратная пирамидальная	IF_5
6	2	Квадратная	$\text{XeF}_4, \text{IF}_4$

При увеличении числа неподеленных пар происходит снижение числа свободных лигандов.

Эффект неодинаковых атомов и, как следствие, эффект разных связующих пар, связан с тем, что для элементов с разным знаком электроотрицательности происходит перетягивание электронной плотности от элемента с меньшей, к элементу с большей электроотрицательностью. Если в метане рассматривать ситуацию замены одного атома водорода на хлор, то учитывая больший размер хлора, получим большее притяжение на хлор электронной пары. Поэтому, в присутствии такого заместителя меняются углы: $\text{H-C-H} = 110.5$, $\text{H-C-Cl} = 108.5$.

При рассмотрении случая с одинарной кратной связью, получается, что в случае кратной связи концентрируется больше отрицательного заряда, что приводит к повышенной электронной плотности и более сильному отталкиванию окружающих электронных пар. Кислород — электроотрицательный атом, поэтому, он будет оттягивать электронные пары.

Дополнения к методу Гиллеспи

Правило 3.

Объем, занимаемый электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда.

Правило 4.

Две электронные пары одной двойной связи занимают больший объем, чем одна пара простой связи.

Ограничения метода Гиллеспи

1. Неприемлемость к большинству соединений s и d- элементов (d- электроны имеют орбитали сильно растянутые в пространстве, поэтому они имеют иные взаимодействия по сравнению с s и d-орбиталями);
2. Невозможность предсказания инертности электронной пары.
Если говорить строго, то:
 1. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридизации орбиталей;
 2. Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными;
 3. Реальная гибридизация как механизм, а не модель, может проявляться только у элементов второго периода.

Хиральность

Хиральность связана со стереометрией и заместителями в пространстве центрального атома. Простейший объект, характеризующий хиральность — человеческие руки, так как ладони нельзя совместить, это можно сделать только за счет зеркального отражения. Хиральные молекулы могут взаимодействовать друг с другом с разными константами взаимодействия.

Для простейшей аминокислоты аланина есть изомер, который отличается положением $-\text{CH}_3$ группы у центрального атома.

Все хиральные молекулы имеют одинаковые по прочности химические связи, но будут отличаться расположением заместителя у центрального атома.

Лекция 10. Кристаллическое и электронное строения твердых тел

Химия твердого тела

Область химии, которая занимается твердым телом, это достаточно много включающего в себя область. Области предсказывают развитие химических реакций и химического синтеза.

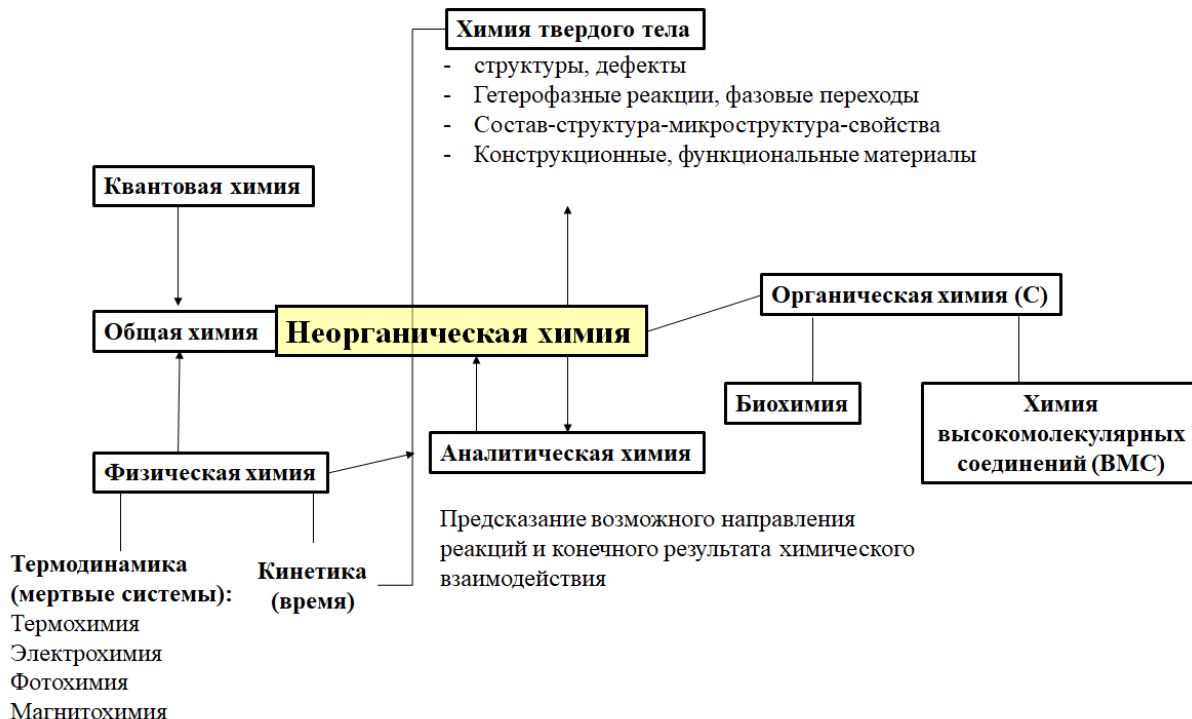


Рисунок 10.1. Области химии

Химия твердого тела непосредственно связана с неорганической и общей химией. Она занимается кристаллическими структурами и их дефектами, специфическими гетерофазными реакциями, фазовыми переходами, состав свойств структуры и микроструктуры (когда молекулы ведут себя как полезные материалы).

Начало химии твердого тела начинается с алхимии. Самоогранка кристалла возникает при помещении кристалла (зерно) в насыщенный раствор, так как любые процессы, происходящие с твердыми телами связаны с молекулярной структурой. Когда начинается обмен твердого тела с окружающей средой, формируются термодинамически выгодные грани. Грани, которые термодинамически менее выгодны исчезнут, в результате чего формируется огранка, характерная для твердого тела.

На молекулярном уровне, строение определяется упаковкой строительных элементов, из которых формируется тело. Если взять молекулярный йод, либо NaCl, то во всех этих случаях есть упаковка, которая определяется типом присутствующей связей (у йода между молекулами — ковалентная, второй тип — Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия). Упорядоченность кристаллов определяется имеющимися типами взаимодействия в сложных молекулах.

В простых случаях, можно выделить в твердом теле чередующиеся слои. В этом случае, можно посмотреть последовательность их чередования. Если сблизить слои, то сверху и снизу, слои будут чередоваться как последовательность А-В-А-В-А-В —

гексагональная упаковка, если первый и третий слой не повторяют друг друга, то будет последовательность А-В-С-А-В-С — кубическая упаковка.

Кристаллические структуры

Заполнения могут быть классифицированы на заполнение кристаллических структур. Для описания всех заполнений пространства используется простая система декартовых координат (исключение — гексагональная структура, для которой можно ввести свою структуру координат). При рассмотрении углов и осей, можно выделить 7 основных типов кристаллических структур. При этом, важное условие — каждая из фигур, это объем, который можно размножить в пространстве так, чтобы полностью воспроизвести всю структуру всего кристалла.

Структуры металлов

Классификация структуры металлов отличается от принятой для кристаллов. В данном случае, классификация идет от того, что было найдено в структуре первым, как вокруг него располагаются атомы, и как относительно этой структуры можно сопоставить другие вещества.

Структуры металлов:

1. Структурный тип Cu (КПУ), координационные числа = 12, Ag, Au, Ca, Al, Pb... Кубическая плотнейшая упаковка;
2. Структурный тип α -Fe (ОЦК) координационные числа = 8+6, Li, Na, Zr, Cr, Mo... Символ α указывает, что за основу данного типа взято расположение атомов в специальной кристаллической модификации железа в определенном диапазоне температур. Объем центрическая кристаллическая решетка — есть атом, который располагается в центре;
3. Структурный тип Mg (ГТУ) координационные числа = 12, Be, Ca, Cd, Ti, Co... Ячейка выбирается случайным образом. Гексагональная плотнейшая упаковка.

Слово «плотнейшая» встречается не просто так. Это следует из того, что при формировании любого кристаллического тела, получается проигрыш в энтропии, но выигрыш в энергетике. Это значит, что для того, чтобы получился выигрыш в энергетике, связи должны быть максимально короткими. Для этого необходимо каким-то образом максимально сблизить упаковки атомов.

Основные структурные типы металлов:

1. NaCl, галогениды, сульфиды, оксиды и нитриды металлов (координационное число 6+6). Примеры: KCl, FeO, AgBr, EuS, PbS;
2. CsCl галогениды и халькогениды металлов (большие катионы), сплавы (координационное число 8). Примеры: TlBr, CaSe, AuTi, CuZn, LiPb. Простейшая модель несжимающихся сфер;
3. TiO₂ (рутил), оксиды, фториды и нитриды металлов (координационное число 6). Примеры: MgF₂, CoF₂, CrO₂, MnO₂, IrO₂, Ti₂N;
4. ZnS (сфалерит), халькогениды, галогениды и фосфиды металлов. Примеры: CdTe, GdS, MnSe, AgI, AlP;
5. CaF₂ фториды, гидриды, оксиды, сплавы. Шахматная структура с заполнением октантов. Примеры: BaF₂, PbO₂, GdH₂, PtAl₂, AuIn₂;
6. CaTiO₃ (перовскит). Самый распространенный структурный тип для тройных соединений. В центре расположен достаточно крупный ион (Ca), вокруг

расположена сетка из октаэдров TiO_6 , которые связаны по вершинам. Жесткая структура. При замене кальция на барий, получится умный материал, который работает в конденсаторах, если заменить оксид титана на PbI_6 , то получится гибридный перовскит, который используется для создания солнечных батарей. Примеры: AgCoF_2 , BaCeO_3 , BaLiH_3 ;

7. Шпинель (MgAl_2O_4), оксиды и сульфиды;
8. Йодид кадмия (CdI_2), галогениды и халькогениды;
9. Пирит (FeS_2), халькогениды и пниктиды переходных металлов;
10. Арсенил никеля (NiAs), пниктиды, халькогениды, сплавы.

Тип структур определяет химию твердофазных веществ, которые можно модифицировать, превращая их в другие твердофазные вещества при помощи синтеза.

Металлы, полупроводники и изоляторы

При работе с конденсированными состояниями — состоянии, когда все атомы и ионы находятся на максимально близких расстояниях друг с другом, возникают необычные взаимодействия. Эти физические взаимодействия могут приводить к появлению интересных оптических, магнитных свойств и т.д. Если взять железный купорос (FeSO_4), помещенный в раствор, нельзя ожидать, что, если поднести магнит, ионы железа притянутся к магниту. Дело в том, что ион железа парамагнитен. Однако, если получить это соединение в виде металла, то между ионами возникнут магнитные взаимодействия, тогда кусок будет иметь одновременно в одну сторону направленные спины и железо (сталь) будет притягиваться к магниту. Поэтому, при получении твердого тела с упорядоченной структурой, необходимо учитывать, что это уже не жидкость и не насыщенный газ, а возникают новые структуры, которые обладают новыми свойствами.

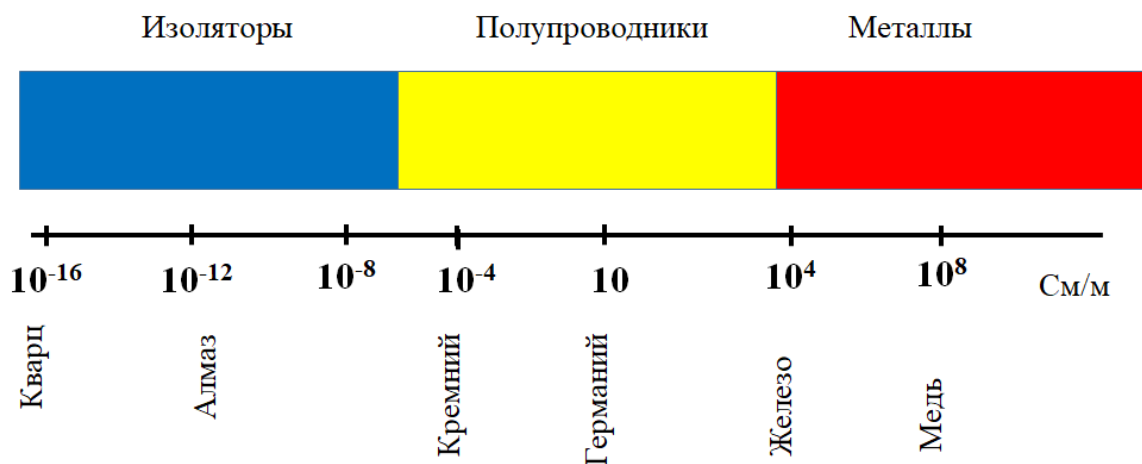


Рисунок 10.2. Шкала проводимости

Металлы являются хорошими проводниками, что является следствием наличия в них металлической связи, которая формирует легко перетекающий по металлу электронный газ. Если есть вещество с прочными ковалентными связями, где все электроны обобщены между парой атомов, которые формируют электронную пару, то носители заряда отсутствуют (изоляторы). В промежуточном состоянии возникает класс материалов полупроводники. Полупроводники — не металлы, это материалы

(твердые вещества), которые позволяют за счет малых воздействий модулировать большие токи. Все транзисторы, диоды и т.д. — это системы, которые позволяют модулировать большие сигналы, что является основой электроники.

Для того, чтобы разобраться с явлением полупроводников, рассмотрим водород. Выбор водорода как модельной системы обусловлен тем, что долгое время считалось, что можно получить водород в виде металлического состояния при сильном сжатии (по аналогии с электронным газом натрия).

В H_2 , согласно теории валентных связей, образуется связующая валентная пара, которая в МО является низшей (с минимальной энергией).

В H_3 получим, структуру, в которой увеличивается количество орбиталей. Потому как в методе МО-ЛКАО, все атомные орбитали должны участвовать (рисунок 10.3).

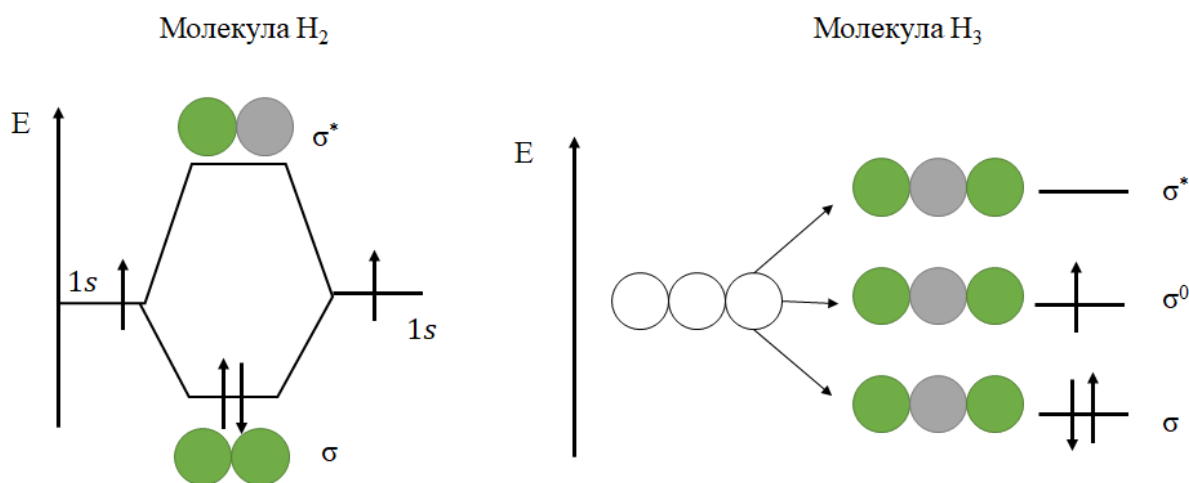


Рисунок 10.3. Молекулярные орбитали H_2 и H_3

При рассмотрении бесконечного числа атомов водорода, возникнут близко расположенные орбитали, которые сформируют некоторую зону за счет взаимодействия тех или иным образом атомов и ионов, не будет возможности говорить, что в веществе есть отдельные связи. В таком случае можно говорить, что есть зоны, в которых располагаются электроны как носители заряда. Зонная структура дает картину электронного строения твердого тела, позволяющую интерпретировать экспериментальные данные и делать прогнозы.

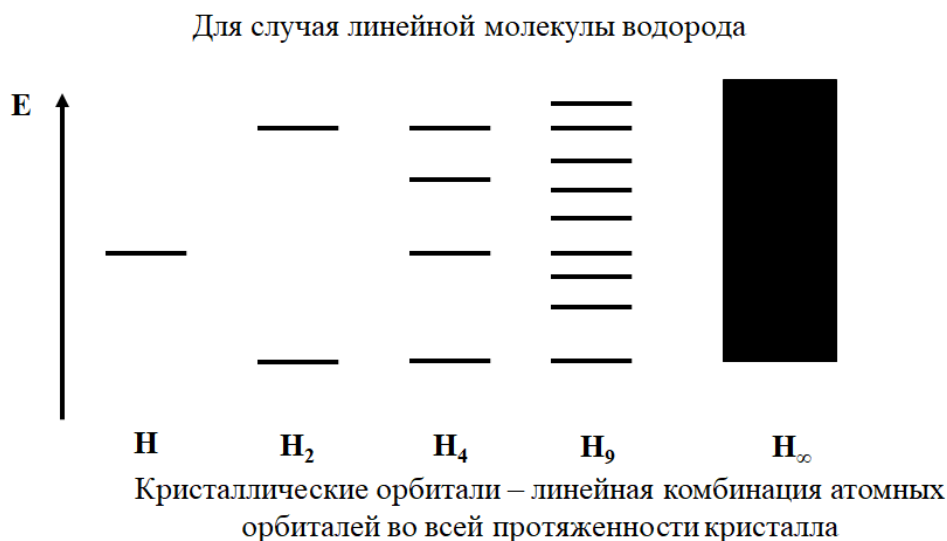


Рисунок 10.4. Образование зон для линейной молекулы водорода

При рассмотрении системы лития, у которого есть s и p электроны, при увеличении его числа атомов, из s -электронов будет существовать s -зона, из p -электронов образуется p -зона. Между s и p -зонами будет существовать некий зазор. Однако, главное, что каждая зона будет заполнена наполовину. Из-за этого, электроны будут легко перетекать по образцу.

Зоны проводимости имеют названия валентная зона и зона проводимости. Промежуток между ними имеет названия запрещенная зона. Если промежуток между зонами заполнен не полностью, то в системе есть уровень Ферми (энергия высшего запретного уровня). Поскольку есть тепловое возбуждение, электроны всегда будут чуть выше или чуть ниже (будет существовать распределение) (рисунок 10.5).

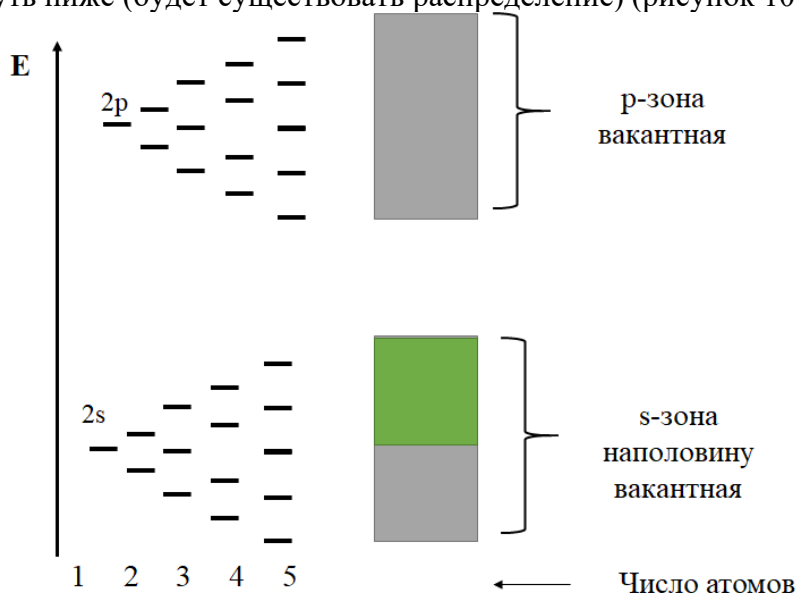


Рисунок 10.5. Зонная структура лития: формирования

Если заполнить запрещенную зону полностью (синим цветом), то перемещение электронов будет невозможно. Но если при тепловом или электрическом воздействии возникнет ситуация, что электрон сможет перескочить на уровень с более высокой по энергии зоны (зона проводимости), то в запретной зоне образуется «дырка» (специальный термин, используемый для полупроводников), а электрон перейдет в зону проводимости и сможет свободно перемещаться (рисунок 10.6). Дырки с электроном в ряде случаев могут аннигилировать с испусканием кванта, который возбудил электрон. Так, при помощи внешнего возмущения и ширины запрещенной зоны, можно менять проводимость — основное свойство полупроводников (создание усилителей, оптических устройств, работающих на возникновении дырки с обратным испусканием фотона).

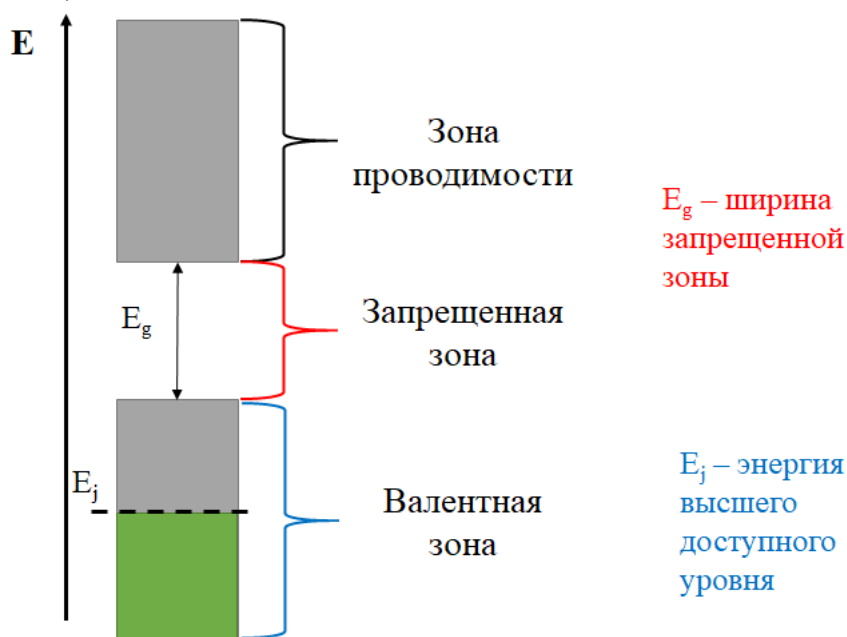


Рисунок 10.6. Зонная структура лития: анализ

В случае изолятора, когда сильно разнесены валентная зона и зона проводимости. Например, если взять TiO_2 (алмаз или фарфор) в виде кристалла/порошка, то у него будет очень большое сопротивление. Однако, если взять TiO_2 и облучить ультрафиолетом, этой энергии будет достаточно, чтобы получить электроны проводимости и сопротивление изменится (возникновение фотоэффекта). Изоляторы важны для сочетания металлов и полупроводников. Во всех миниатюрных устройствах, очень высока роль изолятора, который должен препятствовать туннелированию электрона через полупроводник. Потому как при очень близком сближении металлов и проводников, из-за эффекта близости возникает искажение зоны Ферми (из-за эффекта близости электроны начинают перетекать из полупроводника в металл и наоборот) на границе раздела (нанометровые размеры).

Вся промышленность, связанная с микроэлектроникой, связана с созданием за счет примесей в полупроводники дополнительных уровней (p-, d-допированный полупроводник). В этом случае можно сочетать разные по знаку заряды и получать транзисторы и диоды для солнечных батарей. Поэтому, p-, d-допированные полупроводники играют большую роль в современной промышленности.

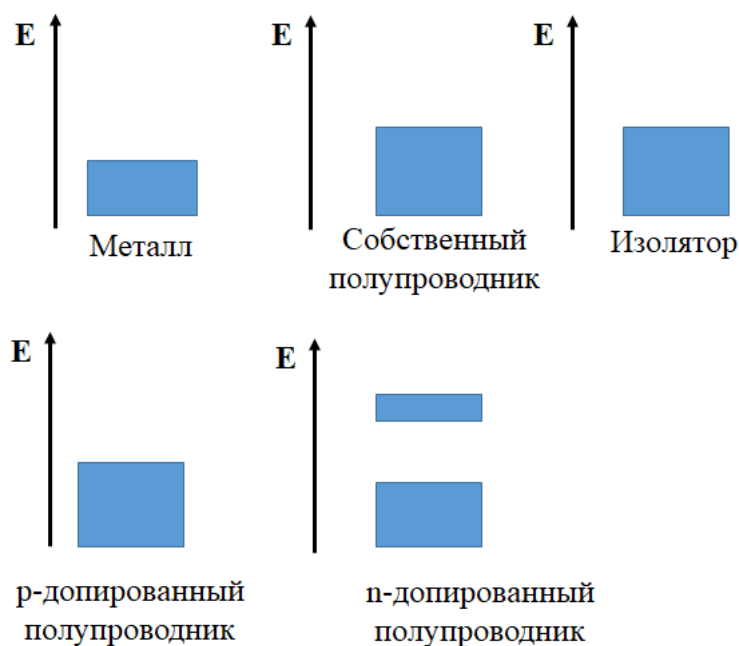


Рисунок 10.7 Металлы, проводники и изоляторы

Элементы подгруппы углерода

Меняется размер атомов и их расположение в решетке. Будет меняться расположение энергии между s и p-зонами. Как только это произойдет, образуется ситуация, когда они будут расположены близко (перекрываться), либо будут расположены далеко из-за чего будут обладать разными свойствами (проводник/изолятор)

Из таблицы 10.1 видно, что разная запрещенная зона (E_g) у алмаза и германия. Серое олово полупроводник, а свинец и белое олово — металлы. Изменение запрещенной зоны зависит от сближенности атомов, изменения их размера и рыхлости электронной плотности — комплексное влияние. Даже в пределах одной группы, можно получить совершенно разные свойства веществ.

Таблица 10.1. Элементы подгруппы углерода

Элемент	E_g (эВ)	Тип материала
C (алмаз)	6.0	Изолятор
Si	1.1	Полупроводник
Ge	0.7	Полупроводник
Sn (серое олово)	0.1	Полупроводник
Sn (белое олово)	0	Металл
Pb	0	Металл

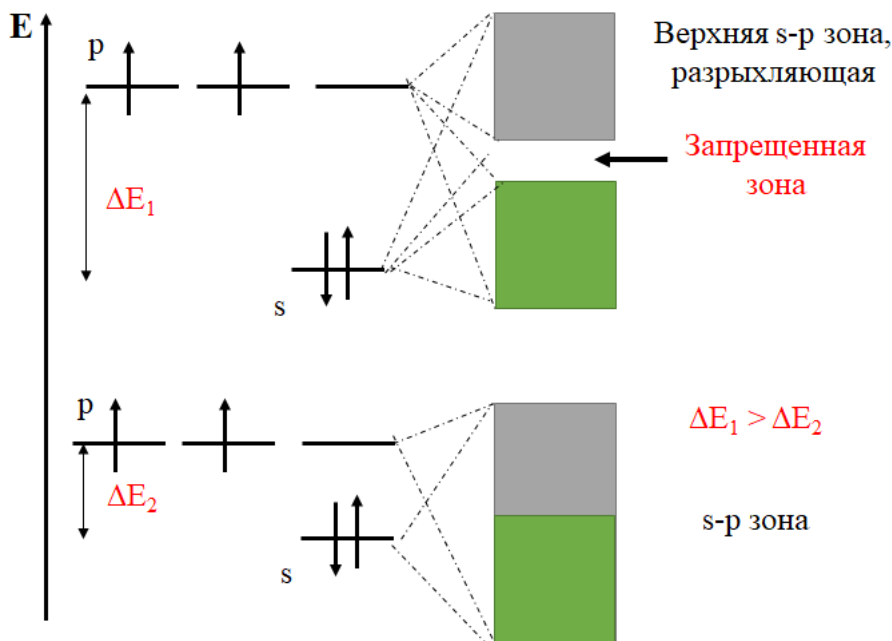


Рисунок 10.8. Элементы группы углерода

В таблице периодических элементов, будет наблюдаться следующая закономерность:

1. В ряду слева направо увеличивается разница между энергиями s и p-орбиталей;
2. В группе сверху вниз уменьшится разница между энергиями s и p-орбиталей (более тяжелые элементы внизу);
3. Энергия s-орбиталей валентного уровня и энергия d-орбиталей предыдущего уровня очень близки;
4. Все неметаллы стремятся группироваться в верхнем правом углу;
5. Все переходные элементы — металлы.

В конденсированном состоянии все процессы происходят на границе раздела твердых веществ и других реагентов. Поэтому, фактически рассматривается, как молекула взаимодействует с поверхностью твердого материала. Поверхность твердого материала — вещь специальная, потому как на ней могут быть совершенно различные электронные плотности, измененные неправильные координации по сравнению с объемным состоянием. Поэтому, такая химия сложнее обычной.

Сопротивление как функция температуры

Кроме того, что у металлов и проводников есть принципиальное различие в зонной структуре, которым определяется их использование, их так же можно различить по температурной зависимости изменения сопротивления от температуры. При нагревании металла, за счет воздействия температура, происходит расшатывании тяжелых атомов катионного каркаса. Поскольку проводимость металлов связано с дрейфом электронного газа (электростатическое взаимодействие), поэтому фононы (колебания кристаллической решетки атомов) будут рассеивать электроны. Поэтому, электроны не будут свободно протекать через колеблющуюся катионную структуру и сопротивление будет расти с увеличением температуры.

В случае полупроводника, наоборот, необходимо генерировать носители зарядов (действием света или температуры), при этом, сопротивление будет падать, так как большее число носителей заряда перейдет в зону проводимости. С точки зрения техники, это не очень хорошо, потому что при использовании полупроводника ожидается стабильная температура во всем диапазоне температур. Поэтому, на практике, за счет введения примесей, достигается плато по проводимости в некоем температурном диапазоне. Но если охладить микроэлектронику до -100°C , она не будет работать из-за низкого количества зарядов, а при нагревании, будет много шумов из-за того, что много электронов будет перетекать в зону проводимости.

Другие свойства твёрдых тел

Твердое тело — интересная вещь из которого можно что-то выдернуть либо вставить, при этом оно не поменяет структуру, но изменятся его свойства в точке. Потому, когда, например, в кремний ввести фосфор, он в упорядоченной системе, эффективный заряд позиции станет положительным и возникнет электрон для сохранения общего заряда.

Полифункциональные характеристики — несколько зависящих друг от друга параметров. Магнетосопротивление — изменение сопротивления при действии магнитного поля. Материал изменяет сопротивление на несколько порядков величины за счет изменения магнитного поля. Главную роль в данном процессе играет кристаллическая структура. Происходит перемещение частицы со спином, в место, где возможно существование такой же частицы, будет одинаковая ориентация спина (датчики магнитного поля).

Сверхпроводимость

В перовските, обедненном кислородом, медь окружена пирамидами из слоя CuO_2 . В слое, где будет другая медь, будет очень много вакансий кислорода. При выдерживании этого материала при $500-600^{\circ}\text{C}$, будет поглощение кислорода — пример не стехиометричной системы. Кислород в такой системе не может существовать в форме молекул, для этого он должен существовать в состоянии O_2^- . Дополнительный электрон, кислород заберет от меди, которая перейдет в состояние Cu^{3+} — пример систем, в которой медь может иметь $\text{CO} + 3$. Образование Cu^{3+} приводит к образования более коротких связей. Ещё одна интересная особенность состоит в том, что кислород в данной системе располагается в системе $\text{Cu}^{+1}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. Получается, что при окислении, кислород отдаляется, и положительный заряд перемещается в Cu^{3+} , которые располагаются в плоскости CuO_2 . Это так же значит, что значение спина такой пары = 1. Так, при охлаждении имеются сверхтекучие носители заряда, которые без взаимодействия с кристаллической решеткой перетекают по сверхпроводнику. Так, данный материал одновременно теряет проводимость и препятствует взаимодействию с магнитным полем. Если такой материал попадет в магнитное поле, то он станет магнитом.

При помещении такого материала в жидкий азот и расположения над ним магнита, образуется эффект магнитной левитации.

Ионная проводимость

Ионную проводимость главным образом можно наблюдать в батарейках.

Структура аккумуляторов представляет собой два слоистых материала между которыми располагается специальный слой, в котором могут перемещаться ионы (как правило, ионы лития) и не могут перемещаться электроны. Этот материал обладает ионной, но не электронной проводимостью. В таком материале должна быть структурная единица, в котором должны находиться слои, умеющие поглощать электроны.

Люминесценция

При облучении вещества (люминофоры, фосфоры), будут излучать другую длину волны за счет перехода из возбужденного в основное состояние.

Фосфор — техническое название того, что после облучения будет какое-то время светиться

Если взять две близко расположенные области в полупроводниках, на границе раздела будет находиться внешний запирающий слой. Однако, если в такую систему добавить ток, заставив их таким образом рекомбинировать, это будет эквивалентно испусканию фотона. Если решетку сжать, то изменится ширина запрещенной зоны и количество носителей заряда тоже. Поэтому, при опускании люминофора в жидкий азот, тональность свечения меняется за счет изменения ширины запрещенной зоны и концентрации носителей заряда. Проводимость металлов увеличивается, а полупроводники снижает концентрацию носителей заряда, из-за чего так же снизится интенсивность свечения.

Электролюминесценция возникает за счет гетероструктур, где происходит аннигиляция электронной дырки. Люминофор в данном случае светится за счет добавления частиц.

Биокерамика

Многие материалы имеют так же и биологическое значение. Например, для создания нетоксических искусственных имплантов, их необходимо покрыть биокерамикой на основе фосфатов.

Лекция 11. Элементы 1 группы S-блок Периодической таблицы

S-блок включает в себя щелочные металлы. Формально в 1 группу входит водород. 1 группа элементов включает в себя щелочные металлы — литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs). Формально к этой группе относится крайне неустойчивый элемент франций (Fr), самый устойчивый изотоп имеет время полураспада около 20 минут

2 группа включает в себя бериллий (Be), магний (Mg), щелочноземельные металлы — кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba). Радий (Ra) неустойчивый элемент.

Свойства элементов I группы

Электронная конфигурация щелочных металлов заключается в том, что существует один электрон на s-орбитали (таблица 11.1), следующий за заполненным электронным уровнем, предшествующего за этим металлом благородного газа. Поэтому, химия этих элементов так же просто представить, потому как в химических реакциях требуется оторвать только 1 электрон. Теоретически, на орбиталь можно посадить ещё один электрон, но по энергетическим соображениям, это сделать намного труднее, потому как требуется посадить дополнительный электрон на орбиталь, на котором уже есть электрон, что энергетически невыгодно.

Таблица 11.1. Свойства элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электронная конфигурация	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Радиус, пм	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
Радиус, катион, пм	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I ₁ , эВ	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ ^p (по Полингу, экспериментальные значения)	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ ^{AR} (расчётная, учитывает константы экранирования и эффективный заряд)	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
С.О.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Атомные и ионные радиусы увеличиваются по мере движения по подгруппе сверху вниз. Невозможно построить прямую в координатах радиус и номер элемента. Получается, что переход от натрия к калию, это переход в 8 элементов, а от радия к рубидию — 18 элементов, при этом, приращение радиуса мало относительно Na-K. Причина — в строении таблицы Менделеева, а именно, формирование близко расположенных к ядру d-орбиталей, которые хорошо экранируют ядро и происходит d-сжатие. Поэтому, приращение радиуса не такое большое.

Потенциал ионизации цезия чрезвычайно мал (меньше 4 эВ). Потенциал ионизации водорода 13.6 эВ — реперная точка для оценки ионизации.

Большинство соединений щелочных металлов — соединения, в которых металл существует в виде однозарядного катиона.

Свойства щелочных металлов

Щелочные металлы мягкие, их очень легко разрезать скальпелем. Натрий можно разломить шпателем. Если учесть возможность переохлаждения, можно получить ампулы с жидким цезием и рубидием (экстремально реакционноспособны, при

вскрытии ампулы при неконтролируемых условиях может произойти возгорание или взрыв). Температуры плавления и кипения (таблица 11.2) систематически легкие. Щелочные металлы имеют одинаковую кристаллическую структуру. Валентных электронов, которые должны образовывать 8 связей с соседними ячейками очень мало в кристаллической ячейке. В металлах происходит условно свободное перемещение электронов, оно увеличивается при увеличении расстояния между атомами. Поэтому, повышение температуры приводит к колебанию атомов, порядок структуры теряется и образуется жидкое вещество.

Таблица 11.2. Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т плавления, °C	180	98	64	40	29
Т кипения, °C	1342	863	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E _{M⁺M (В)}	-3.04	-2.71	-2.94	-2.92	-3.03
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	161	108	90	82	78
E _{M-M} , (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой

Металлы очень легкие, Li-K легче воды. Наибольший по абсолютному значению потенциал у калия. Потенциал в водном растворе учитывает так же гидратацию - энергию взаимодействия с водой и образования кристаллической решетки, поэтому, очевидно систематики в значении потенциала нет.

Минералы щелочных металлов

Li — сподумен (LiAlSi₂O₆).

Na — галит (NaCl), мирабилит (Na₂SO₄·10 H₂O), чилийская селитра, бура, криолит.

K — сильвин (KCl), карналлит (KCl·MgCl₂·6 H₂O), сильвинит.

Rb, Cs — сопутствуют калию, не имеют своих минералов.

Минералы делятся на два типа:

1. Солеобразные, наиболее характерны для Na, K;
2. Силикатные группы, наиболее характерен для Li, менее характерен для Na,

K.

Получение щелочных металлов

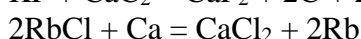
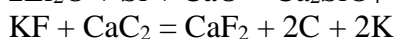
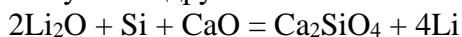
Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

электролиз расплава NaCl + CaCl₂ при 580 °C. CaCl₂ добавляется для понижения температуры плавления NaCl, иначе, температура плавления составит около 800 °C.

На катоде: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$

На аноде: $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl}_2 + 2e$

Получение других металлов:



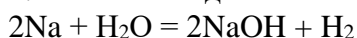
$2\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Zr} = \text{ZrO}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{Cs}$ (цезий переводят в карбонат, который восстанавливают металлическим цирконием)

Применение щелочных металлов

1. Li — источники тока, аккумуляторы (Li_xCoO_2 , LiFePO_4 , Li_xTiS_2);
2. Na — в химической промышленности;
3. Na — в пищевой промышленности (NaCl , Na_2CO_3 , производные органических кислот);
4. Na — хлоралкиновое производство;
5. Na — производство стекла;
6. Na, K — производство удобрений;
7. Na, K — в медицине;
8. Rb, Cs — в оптических устройствах;
9. Cs — атомные часы.

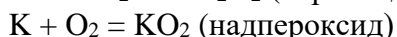
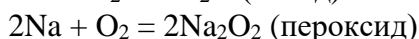
Химические свойства щелочных металлов

1. Взаимодействие с водой — бурная реакция для всех металлов:



Химическая посуда отмывается специальными растворителями (бутиловый и изобутиловый спирт) в специально прорезиненных халатах и в резиновых перчатках, потому что иначе, при промывании водой такой посуды, даже при отсутствии видимых следов щелочных металлов можно очень сильно повредиться из-за очень (!) бурной реакции щелочных металлов с водой.

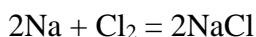
2. Окисление кислородом:



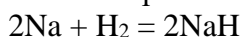
3. Образование озонидов (взрывоопасны):



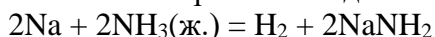
4. Окисление галогенами (бурно для всех металлов и галогенов):



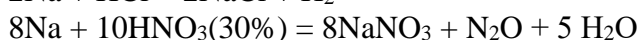
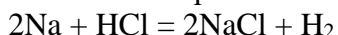
5. Образование солеобразных гидридов:



6. Растворение в жидком аммиаке:



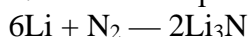
7. Растворение в кислотах:



Особые свойства лития

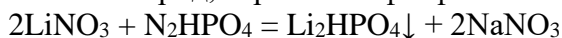
По совокупности щелочных металлов от лития до цезия, особая специфика лития, при заряде +1, заключается в его малом радиусе и как следствие, более высокая плотность заряда. Он очень жесткий и поляризуемый. Эти свойство не сильно, но отделяют его от остальных металлов.

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид:

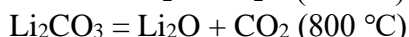


2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2 и Li_4C_3 ;

3. Фторид, карбонат и фосфат лития плохо растворимы в воде:



4. Гидроксихлорид и карбонат лития разлагаются при нагревании в твердой фазе:



5. Литий не образует квасцов.

Особые свойства рубидия и цезия

Рубидий и цезий образуют необычные кристаллические структуры с химическими связями между атомами металлов в виде октаэдров. Говорят, что в субоксиде, можно найти кластерный объект, которые взаимодействуя между собой, передают электроны в зону проводимости, образуя при этом металлические свойства. Вместо того, чтобы говорить, что литий и цезий имеют промежуточную степень окисления между 0 и +1, говорят, что Cs^{+1} , это нормальный кислород O^{2-} и некоторое количество электронов со своим отрицательным зарядом компенсируют валентный дисбаланс: Cs_{11}O_3 , записывается, как $(\text{Cs}^+)_{11}(\text{O}^{2-})_{3e5}$

Типы соединений с щелочными металлами

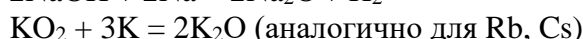
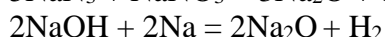
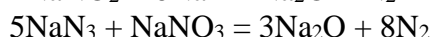
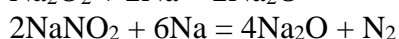
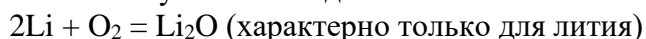
1. Галогениды щелочных металлов по структуре делятся на два типа:

I. Li-Rb — структурный тип NaCl

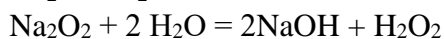
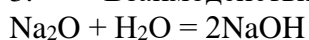
II. Cs — структурный тип CsCl

Различия между этими двумя типами существенно. Дело в том, что у NaCl, металл окружен 6 галогенами, образующими октаэдр. В CsCl, каждый атом металла окружен 8 галогенами, которые образуют куб вокруг цезия. То есть, координационное число металла возрастает в виде отклика на увеличивающийся радиус. Связь между галогенами и металлами преимущественно ионная (перераспределение электронной плотности мало, максимум достигает 85%).

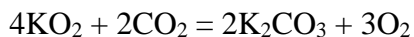
2. Получение оксидов:



3. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:



4. Окислительные свойства пероксидов:



Пероксиды являются окислителями не из-за щелочных металлов, а из-за своих ионов. Используются для улавливания CO. Реакции регенерации кислорода на подземных лодках используется при помощи улавливания углекислого газа.

5. Гидроксиды (кроме LiOH) растворимы в воде и плавятся без разложения

В ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{RbOH} \rightarrow \text{CsOH}$, происходит увеличение радиуса катиона металла, ослабление связи M-OH, увеличение степени диссоциации,

увеличение силы основания. Важно отметить, что при взаимодействии с водой, не очень важно расположение катионов и анионов в кристаллической структуре веществ.

Промышленные процессы

В промышленных процессах щелочных металлов большую роль играет натрий:

1. Хлоралкаалиновое производство — электролиз раствора NaCl с инертным анодом и диафрагмой.

На катоде образуется: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

На аноде образуется: $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl} + 2\text{e}$

Суммарно: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

2. Получение соды методом Сольваэ (оборот свыше 30 млн. тонн в год).

Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом с образованием 2NaHCO_3

Разложение бикарбоната натрия:

$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Малорастворимые соли

1. Только литий образует много нерастворимых солей — Li_2CO_3 , LiF , Li_3PO_4
2. Нерастворимые соли натрия — $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. Нерастворимые соли калия, рубидия, цезия одностипны — KClO_4 , $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, CsMnO_4 , $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где М — щелочной металл)

Комплексы щелочных металлов

Комплексы щелочных металлов имеют форму немного сплющенного октаэдра. Из геометрических соображений является очень прочным комплексом при встраивании атома внутрь. Литий очень мал по радиусу, поэтому для него геометрический захват неосуществим.

Биологическая роль щелочных металлов

В биологии велика роль натрия и калия. Например, Na/K -насос создает высокую концентрацию Na^+ вне клетки, а K^+ внутри клетки. Транспорт катионов против градиента концентрации используется при проведении нервного импульса.

Лекция 12. Элементы 2 группы

Свойства элементов II группы

Элементы второй группы s-блока называются щелочноземельными металлами. 2 группа включает в себя бериллий (Be), магний (Mg), щелочноземельные металлы — кальций (Ca), сурьма (Sr), барий (Ba). Радий (Ra) неустойчивый элемент, менее радиоактивен чем франций. Происхождение названия «щелочноземельные металлы» возникло из-за того, что гидроксиды этих элементов ведут себя как щелочи, а под словом «земля» раньше понимали оксиды и оксопроизводные, то есть, оксиды со свойством щелочей. К щелочноземельным металлам часто присоединяют магний, потому как гидроксиды магния в воде — сильная щелочь, но не на столько, как у Ca-Ba.

Свойства металлов II группы

Особенности электронных конфигураций элементов 2 группы (таблица 12.1) таковы, что они имеют 2 электрона на единственной валентной s-орбитали, следующей за конфигурацией инертного газа. Два электрона, вместо одного щелочных металлов говорит о том, что уровень заполнен. Если посмотреть на энергию s и следующей за ней орбитали, то всегда можно найти энергетический зазор, который говорит о том, что перенос электрона на p-орбиталь, энергетически сильно не выгоден и добавление электрона на p-орбиталь, так же не выгодный процесс. В таком случае, щелочноземельные металлы в отличие от щелочных никогда не могут быть анионами и всегда будут иметь положительные степени окисления.

Таблица 12.1. Свойства элементов 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²
Радиус, А	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17
Радиус, катион, А	0.27	0.72	1.00	1.18	1.35
I ₁ , эВ	9.33	7.63	6.12	5.68	5.20
I ₂ , эВ	18.2	15.0	11.9	11.0	10.0
χ ^p (по Полингу, экспериментальные значения)	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
χ ^{AR} (расчётная, учитывает константы экранирования и эффективный заряд)	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97
С.О.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2

Изменение атомного радиуса (металлического радиуса) растет с неодинаковым приращением — от магния до кальция (разница 8 элементов) составляет 37 пм, а от стронция к барию (18 элементов) — 2 пм, что связано с существованием d-сжатия. Радиусы двухвалентных элементов так же возрастает. Be²⁺ в 2.5 раза меньше по размеру, чем Mg²⁺ — одна из первых причин, почему бериллий сильно отличается по своим свойствам от остальных элементов второй группы. Потенциалы ионизации от бериллия к барию убывают, эти элементы в достаточной степени металличны, так как их первые потенциалы ионизации достаточно малы. Однако, второй потенциал ионизации достаточно большой, что говорит о том, что истинные ионы для магния и бериллия слабохарактерны, поэтому, можно говорить, что полной передачи ионов никогда не происходит — подмешивается существенным образом ковалентная составляющая связи.

Промежуточные степени окисления реализуются в кластерных соединениях металл-металл в промежутке от 0 — до +2.

Свойства металлов второй группы представлены в таблице 12.2. Температуры плавления от бериллия к барию убывают не монотонно. От бериллия к магнию плотность уменьшается, а потом увеличивается. Закономерности изменений можно понять, только если знать, что эти металлы по-разному кристаллизуются. Be и Mg кристаллизуются с образованием плотной кристаллической структуры типа магния (одна из трех наиболее часто встречающихся структур металлов). Ca-Sr — кристаллическая структура меди — плотная кубическая упаковка с гранецентрированной решеткой. Ba кристаллизуется с образованием в структурном типе объёмно-центрированной ячейки. В современной кристаллографии принято считать, что железо при нормальной структуре — ферромагнетик, и чтобы не путать атомный и магнитные свойства, тип строения Ba принято называть тип вольфрама.

Таблица 12.2. Свойства щёлочноземельных металлов

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т плавления, °C	1280	650	850	768	714
Т кипения, °C	2472	1090	1494	1382	1805
d (г/см ³)	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51
E _{M²⁺/M (В)}	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	324	146	178	164	178
Тип строения	Mg	Mg	Cu	Cu	Fe (или W)

Электродный потенциал перехода у Ca-Ba почти одинаков. Потенциал Be (-1.8 В) говорит о том, что это электроположительный металл, который должен бы был реагировать с водой, но этого не происходит

Нахождение в природе

Be — особый элемент, который очень редко встречается вместе с другими элементами 2 группы, но часто соседствует с алюминием, кремнием и бором. Входит в состав: берилл, изумруд (изумрудом не всегда называется ювелирный камень, это может быть твердый элемент, похожий на камень), аквамарин, хризоберилл. Окраска минералов бериллия связан с примесными атомами. Например, зеленый цвет обусловлен частичной заменой алюминия на хром, голубой — частичная замена бериллия на железо

Mg — Для магния характерны силикаты. Магнезит, доломит (всегда немного окрашен в розовый, из-за частичной замены магния на марганец), оливин, карналлит.

Ca — гипс, мел, мрамор, известняк

Sr — характерны карбонаты и сульфаты. Стронцианит, целестин

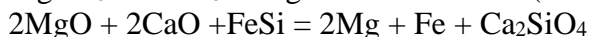
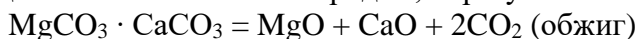
Ba — характерны карбонаты и сульфаты. Барит, витерит.

Из этих минералов получают металлы и их производные. Магний и кальций входят в десятку самых распространенных элементов в природе — более 1 массового процента. Бария значительно больше, чем цезия, что является геохимической загадкой, так как согласно правилу Гаркинса, четных элементов всегда больше, чем нечетных (но это скорее отговорка, так как данное правило не работает для алюминия и марганца)

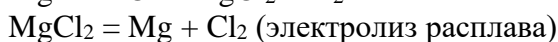
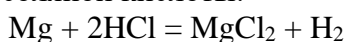
Получение металлов

Магний получают из доломита. Доломит обрабатывают обжигом, после, в смесь окислов магния и кальция добавляют силицид железа (очень дешевое вещество).

Реакция с доломитом железа обусловлена тем, что магний и кальций имеют разные свойства. Магний и железо оказываются восстановлены до металлического состояния, а кальций связывается с кислородом, образуя силикаты:

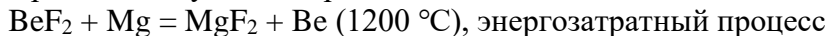


Магний и железо имеют разные температуры плавления, благодаря этому происходит их разделение. Далее, магний очищается путем добавления к полученной смеси соляной кислоты:

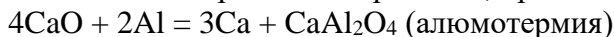


Другие металлы получают альтернативными способами:

Принцип получения бериллия зависит от того, с какими соединениями он связан:



Кальций переводят в оксид обжигом карбонатного материала с дальнейшим проведением алюмотермической реакции, протекающей с сильным разогревом:



Sr, Ba — аналогично Ca. Часто, стронций и барий являются примесью в соединениях кальция и добываются как побочные продукты.

Применение щелочноземельных металлов

Be — нейтронные отражатели, используются при изготовлении различных легких сплавов с большой механической прочностью. Недостаток сплавов бериллия заключается в его токсичности и относительной дороговизне. Соединения бериллия имеют сладкий вкус (ранее, по этой причине он назывался глюциний). Однако, бериллий очень ядовит, но в отличие от цианистого калия действует не мгновенно, а накапливаясь в организме, приводя к заболеваниям легких;

Чаще, когда говорят о легких сплавах, подразумевают соединения магния.

Mg — применяется в авиастроении, медицине, пиротехнике, органическом синтезе;

Ca — применяется в оптике (CaF_2), металлургии, медицине (фосфаты — строение костей), при производстве соды, цемента и бутана;

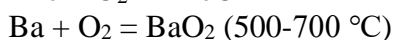
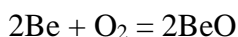
Sr — применяется в пиротехнике (красное пламя за счет летучих солей);

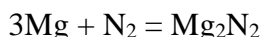
Ba — применяется для поглощения рентгеновских лучей, в красках и пигментах, в пиротехнике.

В современной пиротехнике барий используется очень активно для создания зеленого цвета. Кальций имеет желтый цвет, а стронций красный. Стронций получил свое название, благодаря названию шотландской деревни, в которой он активно использовался для окрашивания пламени.

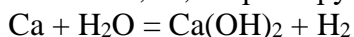
Основные химические свойства щелочноземельных металлов

1. Все металлы взаимодействуют с кислородом, бериллий и магний — с N_2 :



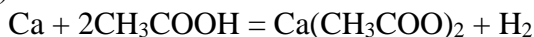


2. Ca, Sr, Ba реагируют с водой, Mg — при нагревании:

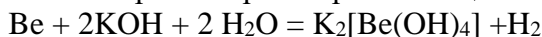


3. Все металлы реагируют с кислотами, бериллий пассивируется HNO_3

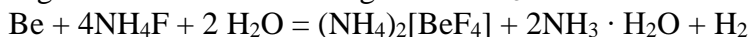
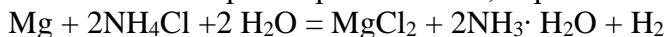
(конц.)



4. Бериллий растворяется в щелочах:



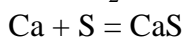
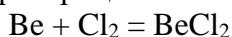
5. Магний растворим в NH_4Cl , бериллий — в NH_4F :



Причина растворения в том, что бериллий, в отличие от магния и других элементов этой группы способен образовывать достаточно прочные комплексы. Самые прочные комплексы, бериллий образует с фторидами.

6. Все металлы реагируют с галогенами, серой и фосфором

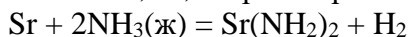
(электроотрицательные элементы):



$4\text{Ba} + 3\text{P}_4 = 4\text{BaP}_3$ (анализ кристаллического электронного строения, показывают степени окисления Ba^{+2} , P^{-1} и P^0)

Если электроотрицательность элемента велика, то получают нормальные соли.

7. Ca, Sr, Ba растворяются в жидком аммиаке:



8. Все металлы образуют гидриды MH_2

Радий и его свойства

При работе с радием требуется специальная защита, поскольку он сильно радиоактивен.

1. Ra — металл, температура плавления 960°C , температура кипения 1585°C , $d = 5.0 \text{ г/см}^3$

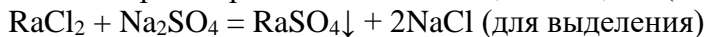
2. Самый устойчивый изотоп ^{226}Ra (период полураспада составляет 1622 года) в природе существует как промежуточный продукт распада ^{238}U , альфа-эмиттер.

3. Химически очень активен, реагирует с O_2 , N_2 , при нормальных условиях.

4. Изоструктурен барию

5. $\text{Ra}(\text{OH})_2$ умеренно растворим, более стабильное основание, чем $\text{Ba}(\text{OH})_2$

6. Нерастворимые соли: RaSO_4 , RaCO_3 , $\text{Ra}_3(\text{PO}_4)_2$



Типы соединений щелочноземельных металлов

Галогениды

Самые тугоплавкие вещества — фториды. Температуры плавления увеличиваются при переходе от бериллия к барию из-за сильного изменения координационного числа. Галогениды получают различными способами:

1. Прямое галогенирование (без фторидов из-за крайней агрессивности и токсичности фтора) в кварцевых реакторах:



2. Галогенирование оксидов:

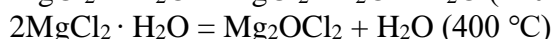
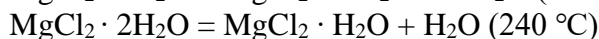
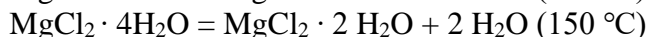
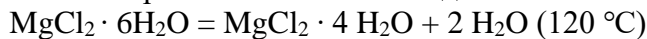


3. Обезвоживание гидратов в токе HCl (кроме Be):



4. Фториды (кроме BeF₂) плохо растворимы в воде.

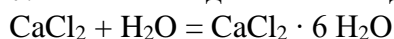
5. Образование оксалогиенидов:



6. Гидролиз хлорида бериллия:



7. Взаимодействие с водой:



8. BeF₂ образует комплексные фториды:



Оксидные производные — оксиды, пероксиды, гидроксиды

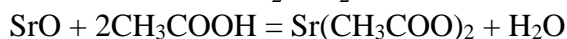
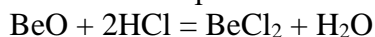
Таблица 12.3 показывает, что существуют твердые, тугоплавкие, термодинамически устойчивые вещества оксидов щелочноземельных металлов. Температуры их плавления меняются не совсем ровно. BeO построен из бериллий-кислородный тетраэдров, которые образуют специфическую гексагональную ячейку, которая не встречается более ни у каких оксидов (есть несколько фторидов с аналогичной структурой). Остальные оксиды щелочноземельных металлов образуют кристаллическую решетку NaCl. BeO — очень твердое вещество по шкале Мооса (алмаз — самый твердый, обладает твердостью по шкале Мооса — 10).

Таблица 12.3. Свойства оксидных производных щелочноземельных металлов

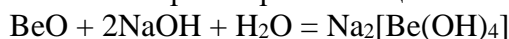
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т плавления, °C	2470	2850	2614	2420	1920
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-598	-602	-636	-590	-558
Твердость	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
Координационное число металла	4	6	6	6	6

Свойства оксидов щелочноземельных металлов:

1. Растворяются в кислотах (свойства, характерные основаниям):



2. BeO растворяется в щелочах:

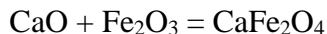


3. SrO и BaO окисляются до пероксида:



4. Реагируют (кроме BeO) с оксидами d-металлов при нагревании:





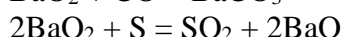
5. Снижение реакционной способности при прокаливании (известь менее бурно реагирует с водой), BeO и MgO — теряют реакционную способность после прокаливания

6. Пероксиды SrO₂, BaO₂ образуются при нагревании металлов или оксидов на воздухе, CaO₂ неустойчив. BeO₂, MgO₂ неизвестны в чистом виде (их можно получить как гидраты)

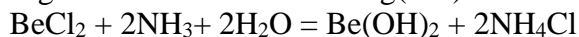
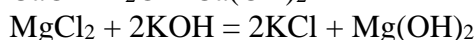
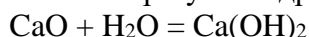
7. Пероксиды SrO₂, BaO₂ выделяют O₂ в кислой среде



8. Пероксиды SrO₂, BaO₂ — окислители



9. Образуют гидроксиды:



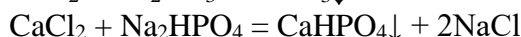
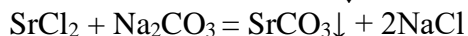
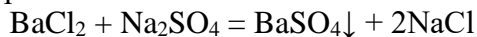
10. Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ растворимы в воде, Mg(OH)₂ — растворим в растворах солей аммония:



11. Увеличение силы оснований происходит в ряду Be(OH)₂ → Mg(OH)₂ → Ca(OH)₂ → Sr(OH)₂ → Ba(OH)₂

Соли кислородных кислот

1. Фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты и сульфаты Ca-Ba плохо растворимы:



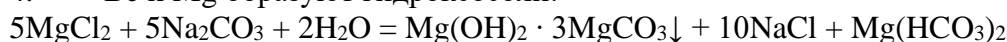
2. Карбонаты разлагаются при нагревании:



3. Растворение за счет образования кислых солей:



4. Be и Mg образуют гидроксосоли:



Жесткость воды

Жесткость воды — присутствие растворимых солей. Следствие — образование осадков и взвеси MgCO₃, CaCO₃, CaSO₄, Fe₂O₃ · H₂O

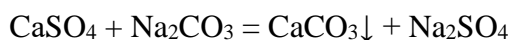
Временная жесткость — M(HCO₃)₂, M = Mg, Ca, Fe

Удаляется кипячением:



Постоянная жесткость — MSO₄, MCl₂, M = Mg, Ca, Fr

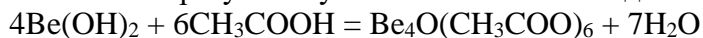
Удаляется карбонатным методом или деминерализацией через ионообменные смолы:



Комплексные соединения

1. Be образует комплексные соединения с простыми лигандами.

2. Be образует летучие комплексные соединения:



Возможность образования комплекса зависит от растворителя

3. Mg, Ca образуют устойчивые комплексы с полидентатными лигандами

4. Sr, Ba образуют комплексы с краун-эфирами (аналогия с щелочными металлами)

Особые свойства бериллия

- Be пассивируется HNO_3 (конц.);
- Be, BeO растворяются в щелочах;
- BeF_2 хорошо растворим в воде;
- Be образует комплексные соединения $\text{M}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{M}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_4]$,

$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, которые растворимы в воде;

Особые свойства бериллия обусловлены соотношением его заряда к радиусу.

Лекция 13. Элементы 13 группы

Элементы p-блока

Элементы p-блока составляют около 30% таблицы Менделеева и расположены с 3 по 13 групп. Все свойства данных элементов обусловлены заполнением p-оболочки. Элементы 13 группы будут рассмотрены в двух лекциях. В лекции 13 главным образом будет разобран бор и его свойства.

Элементы 13-й группы. Их свойства

13 группу составляют бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Особенность этих элементов заключается в том, что их можно разделить на части. Если посмотреть на их расположение относительно d-блока, то хорошо видно, что бор и алюминий продолжают свою электронную конфигурацию непосредственно после s-элементов бериллия и магния. В то время, как галлий, индий и таллий, располагаются непосредственно за элементами d-блока, а значит, на их внутренних орбиталях есть 10 d-электронов.

Электронная конфигурация определяется наличием одного электрона на p-орбитали. Однако, этот электрон расположен не одинаково у всех элементов. У бора и алюминия, которые продолжают электронную конфигурацию s-элементов, поэтому, их электрон находится за s^2 конфигурацией. В случае галлия и индия, он находится за d^{10} конфигурацией. В случае таллия возникает $4f^{14}$ конфигурация, предшествующая $5d^{10}$. В результате, свойства элементов этой группы меняются не монотонно. d-орбитали третьего квантового числа располагаются близко к ядру и сильно экранируют ядро. У индия такого эффекта экранирования уже не будет, поскольку 4d-орбитали уже не находятся так близко, они имеют узлы и диффузны. У таллия наблюдается самое большое влияние внутренней оболочки, f-орбитали находятся близко к ядру, компактны и не участвуют в химических реакциях, их влияние на свойства таллия, больше, чем 3d-орбитали галлия.

Оторвать первый электрон с внешней оболочки сложнее всего у бора. Потенциал ионизации галлия почти не отличается от алюминия. У второго и третьего потенциала ионизации, так же отсутствует монотонное изменение.

Таблица 13.1. Свойства элементов 13 группы

	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер	5	13	31	49	81
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус, пм	85	126	141	186	171
I_1 , эВ	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I_2 , эВ	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I_3 , эВ	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A_0 , эВ (средство к электрону)	0.28	0.44	0.30	0.30	-
χ^p (по Полингу, экспериментальные значения)	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ^{AR} (расчётная, учитывает константы экранирования и эффективный заряд)	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0, 3	0, 3	0, (1), 3	0, 1, 3	0, 1, (3)

Вторичная периодичность — периодичность, связанная с изменением электронной конфигурации, а изменение электронной конфигурации требует описания немонотонных свойств. Поэтому, данный термин, встречающийся в некоторой литературе некорректен.

Сродство электрона падает от алюминия к галлию, а от алюминия к бору растет. Бор — слишком маленький, поэтому присоединение электрона к бору, требует межэлектронного отталкивания на валентном уровне.

Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе;
2. Образует некоторую триаду с кремнием и углеродом, в том смысле, что эти три элемента имеют фантастически высокие температуры кипения и плавления. Бор имеет очень высокие температуры плавления (2093 °C) и температура кипения (3360 °C);
3. $d = 2.35 \text{ г/см}^3$ — блестящий, черный, кристаллический бор. $d = 1.73 \text{ г/см}^3$ — темно-коричневый, аморфный бор
4. Кристаллический бор очень твердый (9.5 по шкале Мооса)
5. Кристаллический бор — полупроводник ($E_g = 1.55 \text{ эВ}$)
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа — ^{10}B , ^{11}B
 $^{10}_5\text{B} + ^1_0\text{n} = ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$, поглощение нейтронов
7. Бор — восстановитель. Будучи неметаллом, проявляет свойства, характерные для металла, так стандартный потенциал — $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

Строение бора

Точное число кристаллических модификаций бора сложно перечислить (от 76 до более 100 по разным базам данным). Не смотря на многообразие структур, во всех случаях, главным центральным строительным блоком является икосаэдр B_{12} (правильная геометрическая фигура с осями симметрии 5 порядка, имеет все треугольные грани из равносторонних треугольников, 12 вершин). Внутри икосаэдра: $d(\text{B-B}) = 173 \text{ пм}$ в икосаэдре B_{12} , $d(\text{B-B}) = 202 \text{ пм}$ между икосаэдрами B_{12} .

Поскольку способы связывания икосаэдров между собой очень различны, существует очень большое количество форм бора. В некоторых условиях можно получать икосаэдры, которые соединены дополнительно 1 или 2 атомами бора. Недавно была получена новая форма бора — ионный бор. В этой форме, икосаэдры B_{12} (катион) соединены с B_2 (анион).

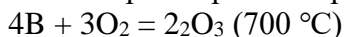
Кристаллические структуры бора красивы с эстетической точки зрения. С кристаллохимической точки зрения, каждый икосаэдр является отдельным структурным элементом кристаллической решетки. Из-за малого размера, бор плохо виден на рентгеноструктурном анализе, что затрудняет точно расположить его атомы в кристаллической решетке.

Химические свойства бора

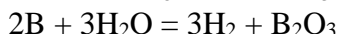
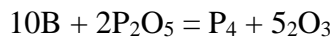
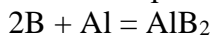
Для наблюдений за реакциями бора при комнатных температурах, используют аморфный бор, так как кристаллический может не вступать в реакцию из-за кинетических затруднений.

1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при нормальных условиях

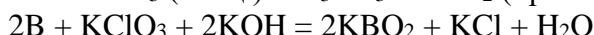
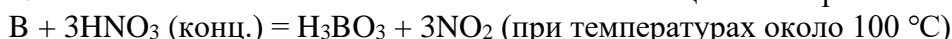
2. При нагревании реагирует с неметаллами:



3. При увеличении температуры, реакционная способность бора увеличивается. При $T > 1000 ^\circ\text{C}$, реагирует со многими металлами и оксидами:



4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах:



Реакция зависит от пропорций, в которых были взяты исходные элементы.

Получение бора

Бор получают из природных элементов (минералов) — бораты и борсодержащие боросиликаты.

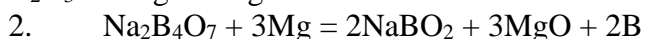
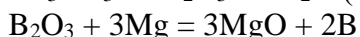
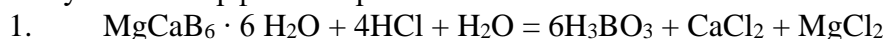
Черный шерл — боратоалюминатосиликат металлов (в основном, натрия и кальция).

Турмалин — боратоалюминатосиликат кальция, магния и алюминия.

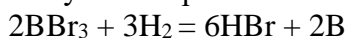
В основном, силикаты содержащие минералы не используют для получения бора.

Общая идея получения бора заключается в том, что борсодержащий минерал обрабатывают соляной кислотой. В результате образуется борная кислота, которая при охлаждении выпадает в осадок и в растворе остаются только побочные продукты реакции. Потом, борную кислоту прокаливают до разложения в B_2O_3 и восстанавливают.

Получение аморфного бора:



Получение кристаллического бора:



Применение бора

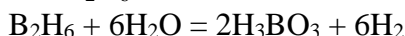
1. Электроника — акцепторная примесь;
2. Химическая промышленность — восстановитель;
3. Металлургия — легирующая добавка;
4. В композитных материалах — упрочняющая добавка;
5. MgB_2 — сверхпроводник, температура перехода 1200 К (структура аналогична AlB_2);
6. H_3BO_3 — в медицине и химической промышленности;
7. В боросиликатном стекле для повышения прочности. Увеличение механической прочности, увеличивается стойкость к нагреванию и охлаждению;

8. Для поглощения нейтронов.

Химические соединения бора. Диборан

1. B_2H_6 — диборан, крайне неустойчив. Простейший боргидрид — B_2H_6
 $2MgB_2 + 2Mg + 6HCl = 3MgCl_2 + B_2H_6$ (иногда вместо магния берется цинк)
 $2BF_3 + 6NaNH_2 = 6NaF + B_2H_6$

2. Используется широко в препарировании, но очень легко подвержен разрушению водой в ходе окислительно-восстановительного окисления. Гидролиз, окисление B_2H_6 :



3. B_2H_6 — электрон-дефицитное соединение, содержит 12 электронов. Каждый бор имеет концевые атомы водорода. BH_3 крайне неустойчив, получить в нормальных условиях невозможно. Поэтому, B_2H_6 самое простое соединение бора.

4. Соединения бора говорит интенсивным зеленым цветом

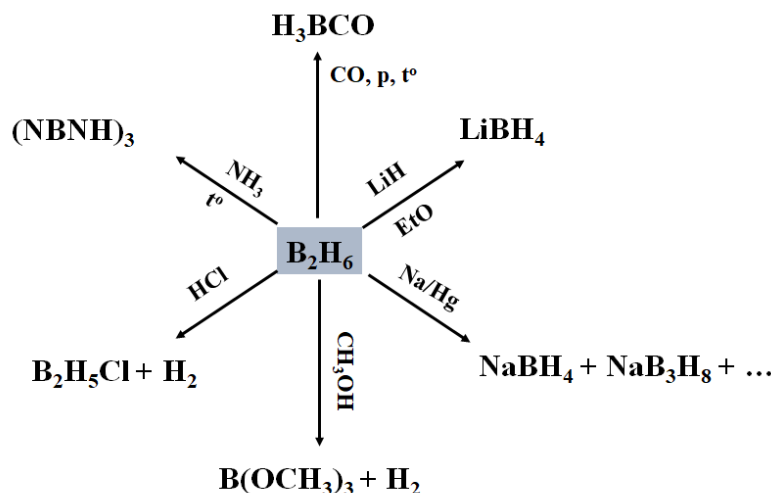


Рисунок 13.1. Свойства диборана

Химические соединения бора. Тетрагидробораты

1. Получение:

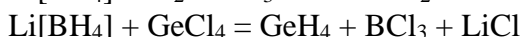
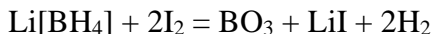


2. $Na[BH_4]$ растворим в воде, $Li[BH_4]$ гидролизуется (окислительно-восстановительная реакция):



Натриевый аналог — белое кристаллическое вещество, которое в холодной воде растворимо, при нагревании, гидролизуется.

3. Восстановительные свойства:



Другие гидробораты имеют вид: $Na[B_3H_8]$, $K[B_9H_{14}]$, $K[B_{11}H_{14}]$. Числа атомов бора всегда нечетное

Химические соединения бора. Ряды боргидридов

Боргидридов много. Существует 4 ряда боргидридов.

Анионный ряд: $B_nH_n^{2-}$, к каждому атому бора присоединен атом водорода — клосо-кластер (закрытый кластер), имеет 26 электронов, 12 из которых ушли на образование двухцентровых связей бор-водород. Оставшиеся 14 электронов, рассматриваются как 7 скелетных электронных пар. Формула электронности кластера — $n+1$ (n — число кластеров бора)

Предельный ряд Штока: B_nH_{n+4} , нидо-кластер (гнездо, по внешнему виду), имеет 2 типа атома водорода — мостиковые и концевые. Концевые атомы водорода связаны с бором двухцентровыми двух электронными связями, которых 5 штук. Всего электронов — 24. 7 скелетных электронных пар удерживают 5 атомов бора и 4 мостиковых пар. Формула электронности кластера — $n+2$

Непредельный ряд Штока: B_nH_{n+6} , арахно-кластер (паутина), имеет 22 электрона. У каждого бора есть 2 концевых водорода, только один из них связан двухэлектронной водородной связью B-H, на которые уходит 8 электронов. 7 скелетных электронных пар. Формула электронности кластера — $n+3$.

Химические соединения бора. Бориды

Бориды являются формальными производными всех боргидридных соединений.

Свойства боридов:

1. Образуются большинством металлов;
2. Бориды d-элементов тугоплавки, часто нестехиометричны. Например, температура плавления $ZnB = 2996^\circ C$;
3. Получаются прямым взаимодействием при высокой температуре;
4. По кристаллическому строению делятся на две группы: образованные внедрением атомов бора в структуру металла и содержащие кластеры бора.

Химические соединения бора. Галогениды

Галогениды бора очень разнообразны. В чистом виде часто являются производными B^{+3} . Это соединения, которые при нормальных условиях реализуются при разных агрегатных состояниях (таблица 13.2).

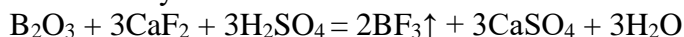
Таблица 13.2. Свойства галогенидов бора

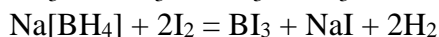
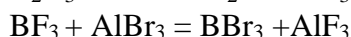
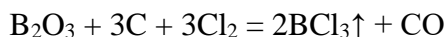
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т плавления, $^\circ C$	-128	-107	-46	50
Т кипения, $^\circ C$	-100	13	90	210
ΔH_{298}^0 (г), кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
ΔG_{298}^0 (г), кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
d(B-X), пм	130	174	188	210
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Кристалл

BX_3 — плоская молекула, угол между X-B-X = 120°

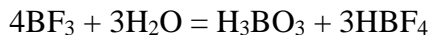
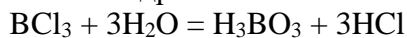
Температура кипения увеличивается при увеличении молекулярной массы монотонно. BF_3 обладают большой прочностью, в котором почти отсутствуют энтропийный вклад. BI_3 мог бы разлагаться при комнатной температуре, но не делает этого из соображения термодинамических факторов.

1. Получение

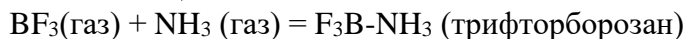




2. Гидролиз:



3. Реакции с основаниями Льюиса:



4. Тетрафтороборная кислота HBF_4 , существует только в растворе, сильная кислота ($\text{pK}_a = -0.2$). Соли кислоты — тетрафторобораты, устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются.

Другие галогениды бора легко диспропорционируют и имеют формулу — B_2F_4 , B_2Cl_4 , B_2Br_4 , B_2I_4 , B_4Cl_4

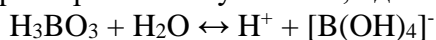
Химические соединения бора. Кислородные соединения

Оксид бора B_2O_3 — белое кристаллическое вещество, которое легко образует стеклообразные состояния (аморфизуется специфическим образом, создавая прозрачные объекты белого неокрашенного цвета), температура плавления = 577°C , температура кипения = 1860°C , $\Delta G_{298}^0 = -1193.7$ кДж/моль. Является ангидридом борной кислоты.

Ортоборная кислота:



Представляет собой белое вещество, растворимо в воде (растворимость около 15% при нормальных условиях, одноосновная кислота:



Принцип диссоциации построен на том, что кислота диссоциирует с водой, чтобы образовать $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, при этом, высвобождается кислый протон. Показатель кислотности составляет 9.9, что говорит о том, что ортоборная кислота весьма слабая.

Лекция 14. Элементы 13 группы

В лекции 14 будут рассматриваться элементы 13 группы на основе химии алюминия.

Элементы 13-й группы. Их свойства

В таблице 14.1 представлены физические свойства элементов 13 группы. Бор — тугоплавкий элемент с самой высокой температурой плавления. Температура плавления уменьшается через алюминий к галлию, а потом увеличивается к таллию. Помимо бора, который является типичным тугоплавким неметаллом, все остальные являются типичными легкоплавкими металлами, с минимумом, который приходится на алюминий и максимумом, который приходится на галлий. Галлий при комнатной температуре легко сохранить в жидком состоянии. Это связано с тем, что при низкой температуре кинетика кристаллизации, представляет собой медленный процесс. Галлий используется в качестве растворителя из-за своих легкоплавких свойств. Галлий является прекрасным растворителем для разных сложных легкоплавких соединений. Техника использования заключается в том, что большой избыток твердого галлия нагревается с веществом, который необходимо растворить, затем происходит кристаллизация веществ, а галлий удаляется центрифугированием. Более низкую температуру плавления имеет ртуть. Однако, галлий не токсичен, поэтому его лучше использовать на практике, по сравнению с токсичной ртутью. Все остальные физические параметры плавно возрастают. Поэтому, кристаллическая структура приводит к тому, что галлий является самым легкоплавким элементом.

Таблица 14.1. Физические свойства элементов 13 группы

	B	Al	Ga	In	Tl
T плавления, °C	2092	667	30	157	303
T кипения, °C	3660	2519	2204	2073	1473
ΔH^0_{298} , кДж/моль	560	330	286	243	182
$E_{M^{3+}/M}$ (В)	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E_{M^{1+}/M}$ (В)	-	-	-0.8	-0.18	-0.34
d (г/см ³)	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Электродные потенциалы перехода из M^{+3} в M^0 известны для всех веществ группы, а переход из M^{+1} в M^0 известны только для Ga-Tl, поскольку бор и алюминий в степенях окисления +1 практически невозможно иметь в водных растворах, а значит, зарегистрировать их стандартный потенциал окисления невозможно.

Особенность бора заключается в том, что у него только 1 остоный электрон на s-орбитали заполненной двумя электронами. Таллий в степени окисления +1, потенциал отрицателен, значит он должен растворяться в кислотах, однако в этих случаях он перейдет в соединения, где будет иметь заряд +1.

Строение простых веществ

Al — плотнейшая кубическая решетка типа меди, координационное число = 12;

Ga — сложная структура, $d(\text{Ga-Ga}) = 273$ пм, каждый атом галлия окружен 6 атомами галлия на разном расстоянии — от 270 до 279 пм [$+270+274+279(x2)$]. В обычной кристаллической модификации (ромбическая модификация альфа-галлия), можно выделить одну короткую связь и большой набор более длинных связей. Поэтому, разрушить длинную связь с высвобождением пары галлия не сложно. Данный процесс протекает при приложении энергии, которая достигается при температуре +30

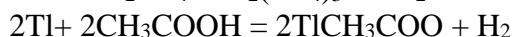
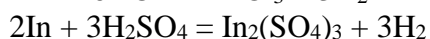
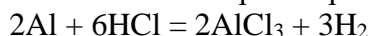
°С. Существует 6 модификаций галлия — ромбические и моноклинные. При приложении давления, получается гексагональная модификация, напоминающая структуру бора икосаэдром Ga_{12} . При приложении больших давлений, галлий принимает решетку индия, которая представляет собой искажение структурного типа меди;

In — тетрагональная решетка, искажение структуры меди, координационное число = 12;

Tl — гексагональная структура типа магния, координационное число = 12.

Химические свойства Al, Ga, In, Tl

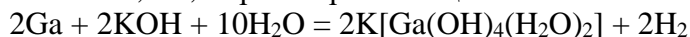
1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях:



Согласно потенциалам, в таких реакциях, алюминий и индий перейдут в степень окисления +3, а таллий в степень окисления +1.

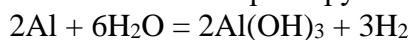
2. Только Al пассивируется (отсутствует реакция) концентрированной HNO_3 . Свойство связано с тем, что Al покрыт тонкой, но очень прочной оксидной пленкой, которая не позволяет сильной кислоте действовать на более низкий уровень.

3. Al, Ga, In растворимы в щелочах:



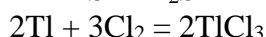
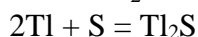
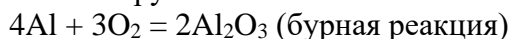
Реакция с индием будет протекать с образованием других продуктов, так как в его структуру входит большее количество дипольных групп.

4. Только Al реагирует с водой:



Оксидная пленка защищает алюминий от взаимодействия с водой, поэтому можно использовать алюминиевую посуду в быту. При этом, при сильных загрязнениях посуды, её нельзя мыть содой, поскольку сода может содрать оксидную пленку с поверхности алюминия. Если удалить оксидную пленку, то в алюминиевой посуде образуются дырки.

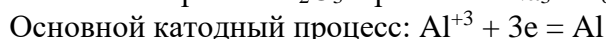
5. Реагируют с неметаллами:



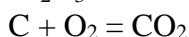
Получение алюминия

Al — самый распространенный металл на Земле. Его количество составляет 8.5 массовых процентов в земной коре. Преимущественно, встречается в природе в виде основных минералов: боксит, корунд, каолинит, криолит. Третий по распространенности элемент.

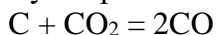
Получение алюминия — одна из самых больших проблем современности, не смотря на его повсеместное применение и распространение. Основной метод получения — электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6 с графитовым электродом:



Химические реакции:



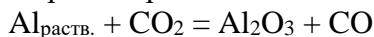
Суммарная химическая реакция: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5\text{C} = 2\text{Al} + 1.5\text{CO}_2$



Получающийся алюминий, может взаимодействовать со фторидами:



Обратная реакция:



Применение алюминия

Алюминий имеет широкое применение:

Фольга — медицина, быт;

Сплавы — дюраль, авиаль, симулин, применяются в авиации, автомобилестроении, космической промышленности;

Химическая аппаратура;

Провода — электротехника;

Керамика — тигли, огнеупоры, катализ.

Получение и применение остальных элементов 13-й группы

Получение:

Ga, In, Tl — не имеют своих значимых минералов. Ga в природе много, но он является рассеянным элементом — не образует своих промышленно значимых минералов.

Ga, In — получают из отходов производства алюминия или цинка;

Tl — сопутствует свинцу в сульфидных рудах;

Ga, In, Tl — получают электролизом водных растворов солей, очищают переплавкой в инертной атмосфере.

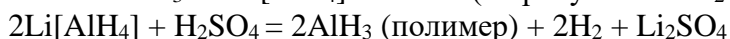
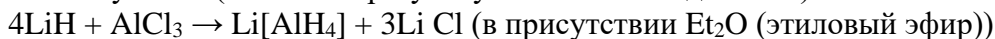
Применение:

Ga, In применяют в качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов, в полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InAs.

Tl практически не применяется в виду высокой токсичности. Приблизительно в 500 раз более строгое содержание таллия в промышленных помещениях, чем к содержанию ртути и в 100 раз более строгое, чем к содержанию свинца. Токсичность таллия связана с его степенью окисления +1, его радиус в этой степени близок к радиусу калия. Так, проникая в человеческий организм, он способен вытеснять калий и образовывать соединения, из которых калий не может вытеснить таллий. Токсичность связана не с мгновенным поражением, а с накоплением. Степень применения таллия ограничена условиями, при которых он слабо растворим и не летуч. Потому как в таком случае биодоступность таллия мала.

Химические соединения. Гидриды

1. Получение (Al и Ga образуют устойчивые соединения):



2. Гидриды In, Tl неустойчивы:

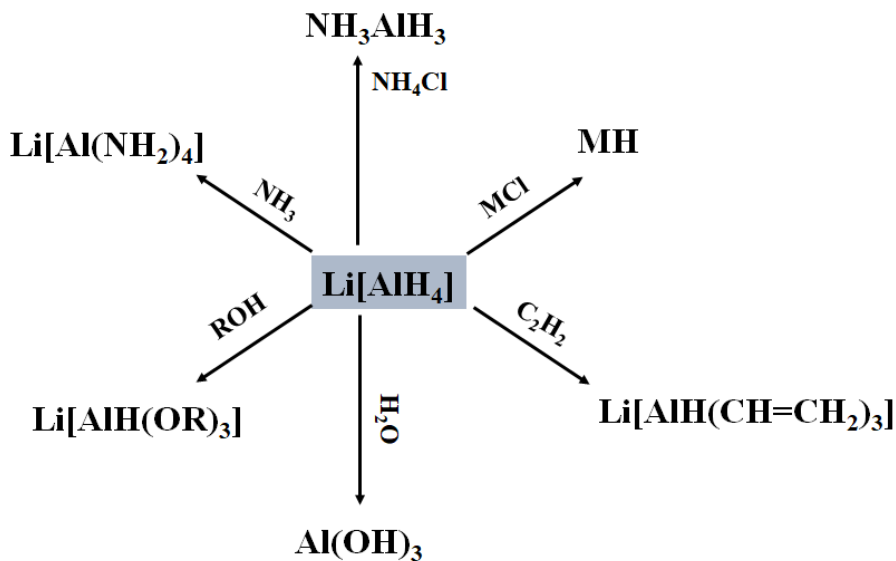


Рисунок 14.1. Разложение гидридов индия и таллия

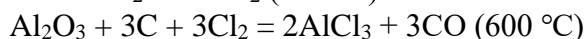
Химические соединения. Галогениды (MX_3)

Тригалогенидные производные образуются вся для всех соединений 13 группы кроме TlBr_3 и TlI_3 (полиiodитное производное, где I_3^-). Для фторидов высокие координационные числа (6) связаны с тем, что соединения ионные (таблица 14.2). Повышенные температуры плавления связаны с большим радиусом индия по сравнению с галлием. Температура разложения TlBr_3 доподлинно неизвестна.

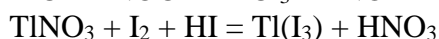
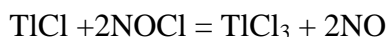
Таблица 14.2. Свойства тригалогенидов структурной формулы MX_3 (M — металл, X — галоген), т.пл. — температура плавления в °C, т.разл. — температура разложения, к.ч. — координационное число

	F	Cl	Br	I
Al	т.пл. 1290 к.ч. 6	т.пл. 193 к.ч. 6	т.пл. 198 к.ч. 4	т.пл. 190 к.ч. 4
Ga	т.пл. 1015 к.ч. 6	т.пл. 78 к.ч. 4	т.пл. 122 к.ч. 4	т.пл. 215 к.ч. 4
In	т.пл. 1170 к.ч. 6	т.разл. 586 к.ч. 6	т.разл. 420 к.ч. 6	т.разл. 207 к.ч. 4
Tl	т.пл. 550 к.ч. 6	т.разл. 153 к.ч. 6	- к.ч. 6	

1. Все MX_3 (кроме TlCl_3 , TlBr_3 , TlI_3) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов:

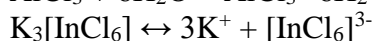
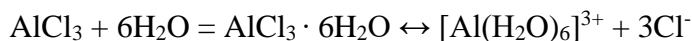


2. Получение TlCl_3 (устойчивое соединение при комнатной температуре) и TlI_3 :



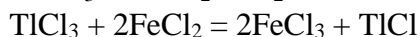
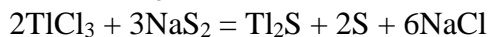
3. Все MX_3 (кроме MF_3) растворимы в полярных растворителях.

4. MX_3 не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы:

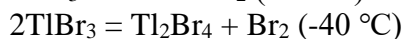
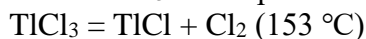


Взаимодействие катионов при гидратации с водой приводит к образованию гексагидратных комплексов.

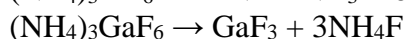
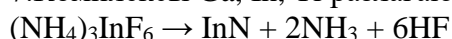
5. TlX_3 — сильные окислители



6. TlX_3 легко разлагаются при нагревании:



7. Комплексы Ga, In, Tl разлагаются при нагревании:



Химические соединения. Низшие галогениды (MX)

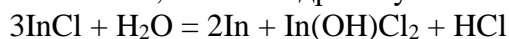
1. Низшие галогениды имеют степень окисления +1 (MX). Известны все MX, кроме GaF, InF.

2. Только TlF хорошо растворим в воде

3. GaX, InX диспропорционируют при нагревании:



4. TlX, InX не гидролизуются:



5. Известны $\text{M}_2\text{X}_4 = \text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4]$

TlF: температура плавления 322°C , температура кипения 826°C , структура NaCl

TlCl: температура плавления 430°C , температура кипения 720°C , структура CsCl

TlBr: температура плавления 460°C , температура кипения 815°C , структура CsCl

TlI: различная твердость структура CsCl

Химические соединения. Оксиды

В присутствии сильно электроотрицательных веществ (кислород, фтор) трехвалентный таллий может оказаться устойчивым. Все оксиды термодинамически устойчивы (таблица 14.3).

Таблица 14.3 Свойство оксидов 13 группы

	Al_2O_3		Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Т плавления, $^\circ\text{C}$	2045		1795	1900	716 (разложение, выделяет O_2)
Координационное число	6		6	6	6
Цвет	белый		белый	желтый	коричневый
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	-1570		-996	-837	-318

Свойства оксидов:

1. Al_2O_3 , Ga_2O_3 имеют 2 модификации

2. In_2O_3 имеет собственный структурный тип

3. Ti_2O_3 разлагается при нагревании: $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O} + \text{O}_2$
4. Al_2O_3 образует сложные оксиды: BeAl_2O_4 (хризоберилл), MgAl_2O_4 (шпинель)
5. Амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$:
 $2\text{AlCl}_3 + 3\text{aCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{CO}_2 + 6\text{NaCl}$
 $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
В результате гидролиза образуется слабощелочная среда.
6. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al
7. $\text{In}(\text{OH})_3$ — более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$:
 $2\text{GaCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{S}$
 $2\text{InCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{In}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{NaCl}$
8. $\text{Ti}(\text{OH})_3$ крайне неустойчив:
 $2\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{KOH} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
9. Только Ti_2O_3 — сильный окислитель:
 $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{TiCl}_3\downarrow + 2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
10. Соединения $\text{Ti}(\text{III})$ — сильные окислители в растворе:
 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$

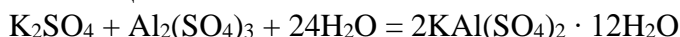
Химические соединения. Сравнение кислот/гидрооксидов

Увеличение силы оснований происходит от H_3BO_3 к $\text{Al}(\text{OH})_3$, от $\text{Ga}(\text{OH})_3$ к $\text{Al}(\text{OH})_3$ и от $\text{Ga}(\text{OH})_3$ к $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Усиление окислительной способности происходит в ряду от бора к таллию. Немонотонность свойств возникает как следствие особенностей электронной конфигурации (таблица 13.1).

Химические соединения. Аквакомплексы алюминия

Al^{3+} гидролизует с образованием AlOH^{2+} , затем в $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и выпадает в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, если гидролиз идет нацело, чего обычно не бывает.

В действительности, в процессе гидролиза образуется частица $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, затем в процессе димеризации образуется частица $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. На финальной стадии выпадают квасцы алюминия:



Диагональное сходство

Основная причина — сходство соотношения заряда/радиус.

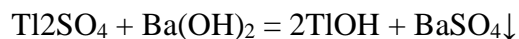
$\text{Be} \leftrightarrow \text{Al}$:

1. Пассивируются в HNO_3 (конц.);
2. Растворяются в щелочах, выделяя H_2 ;
3. Образуют амфотерные гидроксиды;
4. Образуют прочные комплексы с фтором и кислородом;
5. Образуют летучие оксо-комплексы.

Соединения одновалентного таллия

Одновалентный таллий образует большое количество устойчивых соединений. Центральной частью являются моногалогениды и оксиды таллия.

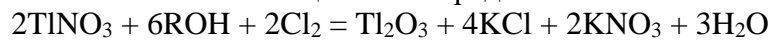
1. Оксид и гидроксид устойчивы:
 $\text{Ti}_2\text{O}_3 = \text{Ti}_2\text{O} + \text{O}_2$ (черный, температура плавления 300 °C)
 $\text{Ti}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{TiOH}$ (желтый)



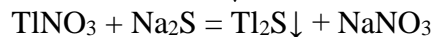
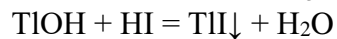
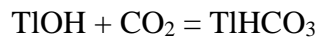
2. Не образует устойчивых комплексов



3. Окисляется в щелочной среде:



4. TiOH — сильное основание



Лекция 15. Элементы 14 группы

Элементы 14-й группы. Их свойства

14 группу составляют углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Отличия элементов 14 группы от элементов 13 группы заключается в том, что бор был типичным неметаллом, то в 14 группе есть область из трех неметаллов — углерод, кремний, германий и два металла — олово и свинец. Переход между германием и олова осуществляется без резких изменений свойств как элементов, так и химических веществ, поэтому не будем разделять эту группу на металлы и неметаллы. Углерод, как представитель второго периода, в большей степени отличается по своим свойствам от кремния, чем любые другие соседние элементы. Все элементы 14 группы присутствуют в земле, имеют стабильные изотопы, имеют большую распространенность. Кремний на ряду с углеродом, являются самыми распространенными элементами на Земле.

Электронная конфигурация отличается наличием двух электронов на валентной p-орбитали (таблица 15.1), имеется 2 валентных электрона на s-орбитали и 2 на p-орбитали. В соответствии с положением элементов 14 группы в периодической таблице, появляются 10 электронов 3d-подуровня в германии, 4d¹⁰ у олова и 4f¹⁴5d¹⁰ у свинца. 3d¹⁰ и 4f¹⁴ могут вносить сильные воздействия, так как находятся близко к ядру, как вновь появившиеся типы орбитали, поэтому, при описании свойств необходимо обращать внимание на возможные аномалии от кремния к германию и от олова к свинцу.

При переходе от углерода к кремнию, радиус изменяется на 40 пм (8 химических элементов), увеличение радиуса от кремния к германию составляет 5 пм.

В таблице 15.1 представлены свойства элементов 14 группы. При переходе от 1 ко второму потенциалу ионизации, происходит резкое увеличение значения на участке углерод-кремний. Абсолютные значения второго потенциала велики и превосходят потенциал ионизации водорода. Это говорит о том, что при степени окисления +2 эти элементы будут образовывать соединения с большой долей ковалентной в химической связи. Четвертые потенциалы ионизации приведены для того, чтобы показать на сколько они велики, таким образом, образование ионов со степенью окисления +4 в чистом виде невозможно. Формальная степень окисления +4 не связана с реальным зарядом атома. У свинца отсутствует потенциал ионизации, так как его сложно определить у тяжелых элементов.

Таблица 15.1. Свойства элементов 14 группы

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер	8	14	32	50	82
Электронная конфигурация	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Радиус, пм	77	117	122	140	152
I ₁ , эВ	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
I ₂ , эВ	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
I ₄ , эВ	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
A ₀ , эВ (средство к электрону)	1.26	1.38	1.2	1.2	-
χ ^p (по Полингу, экспериментальные значения)	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
χ ^{AR} (расчётная, учитывает константы экранирования и	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55

эффективный заряд)					
C.O.	-4, 0, 2, 4	-4, 0, (2), 4	(-4), 0, 2, 4	0, 2, 4	0, 2, (4)

Степень окисления -4 — самая глубокая степень окисления углерода. Наиболее стабильны соединения +4. Кремний сложно восстановить из соединений со степенью окисления -4, соединения со степенью окисления +2 не стабильны. В основном, для кремния характерны степени окисления +4.

Свойства простых веществ

Температура сублимации углерода очень высока — углерод не плавится, а сразу возгоняется, поэтому для него нельзя определить температуру плавления. Углерод принято называть тугоплавким неметаллом. При переходе от кремния к олову происходит снижение температуры плавления. Олово и свинец — легкоплавкие металлы.

Температура кипения равномерно падает.

Таблица 14.2. Физические свойства простых веществ 14 группы

	C	Si	Ge	Sn	Pb
T плавления, °C	3300 (субл.)	1420	945	232	327
T кипения, °C	-	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	Алмаз, графит, карбин, фуллерены	Структура алмаза	Структура алмаза	Белое (металл) Серое (структура алмаза)	Металл (координационное число = 14)
ΔG^0_{298} , кДж/моль	C-C — 346 C=C — 813	Si-Si — 236 Si=Si — 310	Ge-Ge — 186 Ge=Ge — 270	Sn-Sb — 151 Sn=Sn — 190	Pb-Pb — 92
E (В)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

Аллотропия углерода

Невозможно описать все аллотропные модификации углерода. В качестве трех основных модификаций, рассмотрим алмаз, графит и самый распространенный фуллерен C₆₀.

Алмаз — трехмерная решетка, имеет sp³ — гибридизацию, расстояние между структурными элементами составляет 154 пм. Это идеальная структура. Считается, что нет симметричнее и прочнее структуры, чем структура алмаза. Поэтому, алмаз обладает высокой структурной прочностью и самой высокой из возможной теплопроводностью;

Графит — слоистая структура, имеет sp² — гибридизацию, расстояние между структурными элементами составляет 142 пм. Взаимодействие между соседними электронными слоями слабое, поэтому графит может расслаиваться (благодаря этому свойству пишет карандаш).

Фуллерен — молекулярный объект, состоящий из 5- и 6-угольных фрагментов (по аналогии с элементами футбольного мяча). Существует два расстояния между углеродами: если посмотреть на два соседних шестичленных цикла, то $d(6, 6) = 139$ пм, если посмотреть на два соседних шестичленных и пятичленных цикла, то $d(5, 6) = 146$ пм.

Свойства таких трех различных модификаций очень различны и обладают разными свойствами, представленными в таблице 15.3.

Таблица 15.3. Особенности модификаций углерода

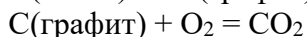
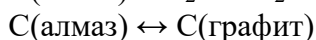
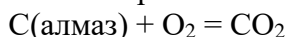
	Алмаз	Графит	Фуллерен
Внешний вид	Прозрачные кристаллы	Черные пластины	Черные кристаллы
Аморфность	Самое твердое вещество	мягкий	Умеренно твердый
Растворимость	Нерастворим	Нерастворим	Растворим в органических растворителях
Горение	Горит в O_2 , F_2	Термодинамически стабилен	-
Химические соединения	Образует карбиды	Интеркалируется	Образует фуллериды

Углерод используют для создания углеродных нанотрубок из графена (графен — один слой графита), длиной до 10 мкм и диаметром 10-15 нм. Углеродные нанотрубки обладают высокой электропроводностью и рассматриваются как сверхпроводящие материалы. Если один слой графена свернется в нанотрубку, то получится одностенная нанотрубка. При сворачивании нескольких слоев графена образуется так называемая многостенная нанотрубка.

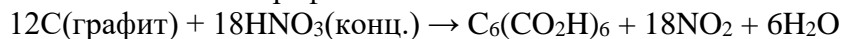
Если графен гидрировать, то образуется графан (sp^2 гибридное состояние углерода меняется на sp^3 , и к каждому атому С присоединяется атом Н в шахматном порядке). В 2010 году была присуждена нобелевская премия «за новаторские эксперименты с двумерным материалом — графеном».

Свойства углерода

1. Горение



2. Окисление графита:



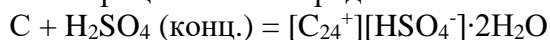
Происходит как бы вырезание из структуры графита одного шестичленного цикла с образованием структуры бензола. К каждому атому углерода присоединяется органический кислотный остаток $COOH$ с образованием белых кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Свойства углерода. Интеркалирование графита

3. Интеркалирование графита:

$2C + F_2 = 2CF$ (в присутствии HF, 450 °C, происходит переход из sp^2 в sp^3 гибридизацию)

$8C + K = KC_8$ (180 °C) металл бронзового цвета, на углероде образуется некий частичный отрицательный заряд



Между слоями углерода входит кислый сульфатный анион серной кислоты и входит некоторое количество воды. Серная кислота в состав продукта не входит. Образовавшийся заряд имеет некий положительный заряд (+1/24 на атом углерода).

В слоях графена KC_8 и KC_{26} (производные графита) между слоями углерода присутствует по 1 атому калия.

Свойства углерода. Свойства фуллерена

Рассмотрим свойства фуллеренов на примере фуллерена C_{60} , как основного фуллерена.

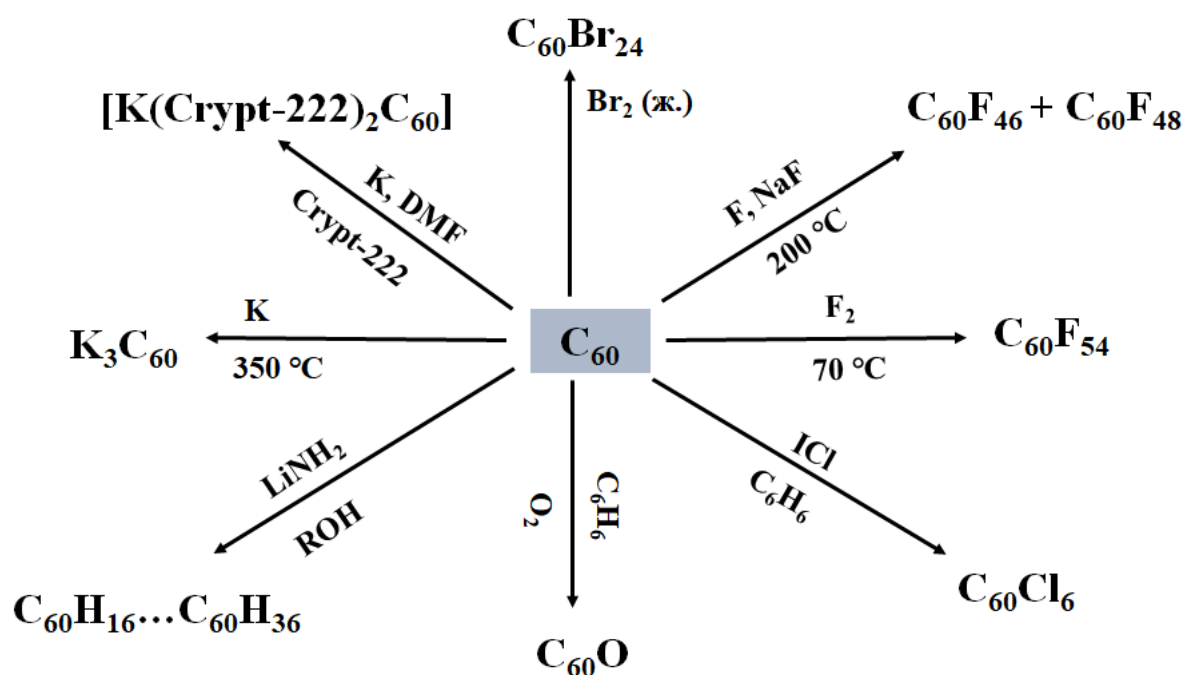


Рисунок 15.1 Химические реакции фуллерена C_{60}

Для C_{60} характерно галогенирование с образованием полимеров. Раньше считалось, что длительное выдерживание C_{60} во фторе (выдерживание в атмосфере фтора под давлением) приведет к образованию полностью насыщенного фтором $C_{60}F_{60}$, но этого не происходит в связи с тем, что слишком электроотрицательный фтор разорвет фуллерен, если его будет слишком много. Предельным фторидом фуллерена является $C_{60}F_{54}$, который получают длительным фторированием при слабо повышенной температуре $+70^\circ C$.

Хлорирование фуллерена приводит к образованию 6 атомов хлора вокруг одного выбранного атома углерода (выбор углерода происходит произвольно).

Восстановление фуллерена происходит амидом лития или натрия, с последующим центрифугированием и выделением углерода

Соединение K_3C_{60} интересно тем, что фуллерены располагаются вокруг кристаллической решетки калия, а также, внутри образованной им ячеек. При этом, фуллерены одновременно симметричны друг другу и могут вращаться, в связи с чем сложно определить точное положение атомов С, что представляет проблему для кристаллохимии. Для решения этой проблемы применяют метод жесткого тела — сразу 60 атомов углерода аппроксимируются одним объектом.

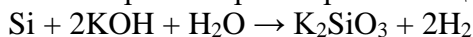
Свойства кремния

Кремний имеет одну аллотропную модификацию, но обладает большим радиусом, чем углерод, поэтому, для него кристаллическая решетка не идеальна.

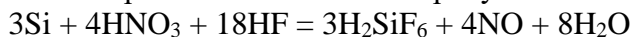
1. Кремний имеет большую реакционную способность, чем С:



2. Кремний растворяется в щелочах, но не в кислотах:



3. Кремний окисляется в присутствии F^- :



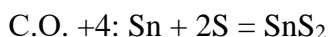
4. Кремний реагирует с Br_2 , I_2 , S, P, N, В при нагревании:



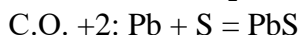
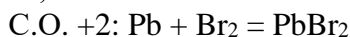
Свойства Ge, Sn, Pb

1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой:

С точки зрения взаимодействия с галогенами, германий и олова больше походит друг на друга:

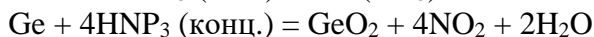


Свинец более отличен из-за того, что степень окисления +2 для свинца — основная, а степень окисления +4 получить сложно:

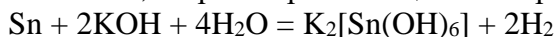


2. Олово, свинец растворимы в кислотах. Олово растворяется в кислотах и окислителях, потому как образует огромное количество растворимых в воде соединений, а свинец нет. Сложно ожидать полного растворения свинца даже в соляной кислоте, так как образующийся хлорид защищает соль от разложения.

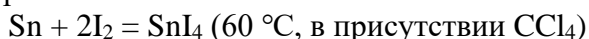
3. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями:



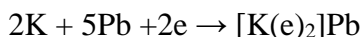
5. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании:



6. Ge, Sn реагируют с растворителями галогенов в неполярных растворителях:



7. Ge, Sn, Pb реагируют с растворами щелочных металлов в NH_3 :



Реакция происходит с захватами анионов. Такие анионы называются анионы Цинтля.

Получение элементов 14-й группы

1. Углерод получают из залежей угля, алмаза и графита очищением
2. Кремний получают из песка и силикатов:
 $SiO_2 + 2C = 2CO + Si$
 $SiO_2 + 2Mg = MgO + Si$
3. Германий получают из обогащенных отходов производства Zn, Ni:
 $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$
4. Олово — из минерала касситерита:
 $SnO_2 + C = Sn + CO_2$
5. Свинец — из сульфидных минералов (PbS — галенит):
 $2PbS + 2O_2 = 2PbO + 2SO_2$
 $PbO + CO = Pb + CO_2$

Применение углерода

Алмаз — украшения, абразивы, резцы;
Графит — смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия, пенографит ($d \approx 1 \text{ г/см}^3$);
Сажа — краски, резина;
Активированный уголь — адсорбент, в медицине;
Волокна — усилители полимеров.

Применение Si, Ge, Sn, Pb

Si — полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы;
 SiO_2 — оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты;
Ge — полупроводники, ИК-оптика;
Sn — покрытия, производство сплавов (бронза, припой), аналитические цели, полупроводники;
 SnO_2 — стойкий пигмент, сенсоры, прозрачные полупроводники (необходимо лигировать SnO_2);
Pb — пигменты, свинцовые аккумуляторы

Химические соединения. Гидриды

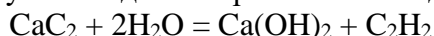
1. Гидриды углерода — область органической химии с тремя типами гибридизации. Могут быть получены из неорганических производных:
 $Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$
2. Производные прочих элементов 14 группы:
 SiH_4 — силан, аналог метана с sp^3 -гибридизацией, получается гидрированием:
 $Mg_2Si + 4H_2O = SiH_4 + 2Mg(OH)_2$
 $SiH_4 + O_2 = SiO_2 + 2H_2O$
3. Соединения GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 неустойчивы

4. В ряду $\text{CH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4 \rightarrow \text{SnH}_4 \rightarrow \text{PbH}_4$ происходит уменьшение устойчивости соединений, увеличение полярности связи и увеличение температуры плавления и температуры кипения.

Химические соединения. Карбиды

Карбиды электроотрицательных элементов представляют собой молекулярные вещества.

Карбиды s-элементов и алюминия ионные вещества. Ионные карбиды реагируют с водой с образованием гидридов:



Переходные металлы образуют соединения карбидов с металлической связью.

Бор и кремний образуют необычные карбиды, напоминающие сами эти элементы.

Карбиды ранних переходных металлов, кремния и бора обладают высокой твердостью (иногда их называют ковалентные карбиды). Ковалентные карбиды химически инертны.

Fe_3C — цементит, составная часть чугуна, температура плавления = 1700 °С.

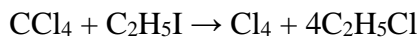
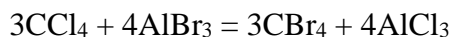
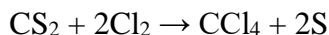
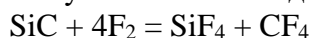
Химические соединения. Галогениды углерода

Тетрагалогениды углерода имеют разные агрегатные состояния (таблица 15.4). CCl_4 — относительно химически инертный растворитель, хлорирующий агент. Для CF_4 большая и отрицательная величина образования ΔG^0_{298} , положительная величина ΔG^0_{298} говорит о том, что соединения будут разлагаться, что и происходит при нагревании элементов. Фторид углерода — очень прочное и не реакционноспособное соединение.

Таблица 15.4. Свойства галогенидов углерода

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
Т плавления, °С	-184	-23	94	171 (разл.)
Т кипения, °С	-128	77	187	-
ΔG^0_{298} (Г), кДж/моль	-888	-61	67	260
$d(\text{C-X})$, пм	136	176	194	215
Агрегатное состояние при нормальных условиях	газ	жидкость	Твердое вещество	Твердое вещество

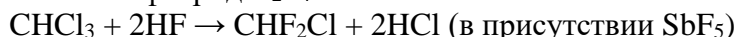
Получение галогенидов углерода:



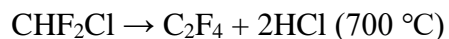
Свойства:

1. Низкая реакционная способность;
2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней;
3. Не присоединяют X^- .

Известен фторид C_2F_4 :



Является фторидом этилена, из которого получают химическое соединение, имеющее коммерческое применение — тефлон.



Смешанные галогениды:



CHF_2Cl — фреон-12 (используется в морозильных камерах). Когда такие соединения попадают в атмосферу, начинают взаимодействовать с озоном, разрушая озоновый слой земли. Поэтому, его запретили. Сейчас, вместо него используют аналоги с водородными заместителями, вместо ионов хлора.

Лекция 16. Элементы 14 группы

Химические соединения. Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

Рассмотрим галогениды кремния, германия, олова и свинца со степенью окисления +2. У кремния практически нет дигалогенидов, потому как они крайне неустойчивы. Но когда они существуют, они являются истинными производными Si^{+2} . В таблице 16.1 представлены температуры плавления, кипения и окраска. Кремний, германий и олова образуют все возможные комбинации с галогенами. Свинец в степени окисления +4 имеет сильную электроотрицательность и не способен сосуществовать с бромом и йодом, так как данное соединение приводит к окислительно-восстановительной реакции. Бромиды германия и олова легко переохлаждаются с образованием стеклоподобной массы. Данное явление связано с тем, что структура этих соединений молекулярна, что приводит к возможности нарушения кристаллической структуры при медленном охлаждении.

SiCl_4 прозрачное вещество без цвета. Раньше его использовали как дымовую завесу, так как это вещество очень легко реагирует с парами влагой воздуха, образуя твердые продукты.

Таблица 16.1. Свойства тетрагалогенидов структурной формулы EX_4 (E — металл, X — галоген), т. субл. — температура сублимации в $^{\circ}\text{C}$, т.пл. — температура плавления в $^{\circ}\text{C}$, т.разл. — температура разложения

	F	Cl	Br	I
Si	т.субл. -95 газ	т.субл. -37 без цвета, прозрачен жидкость	т.пл. 705 полимер жидкость	т.пл. 600 полимер
Ge	т.пл. -68 т.кип 57 газ	т.пл. -50 т.кип. 83 жидкость	т.пл. -36 т.кип. 144 жидкость	т.пл. -15 желтый
Sn	т.пл. 5 т.кип. 153	т.пл. 26 т.кип. 187 жидкость	т.пл. 33 т.кип. 203 желтый жидкость	-
Pb	т.пл. 122 т.кип. 290	т.пл. 146 т.кип. 255 оранжевый	т.пл. 146 т.кип. 346 оранжевый	-

Свойства тетрагалогенидов:

1. Все EX_4 (кроме PbCl_4) получают прямым галогенированием:

$\text{Ge} + 2\text{Cl}_2 = \text{GeCl}_4$ (при температурном воздействии)

2. Все EX_4 (кроме SiCl_4 , SiI_4) легко присоединяют X^- :

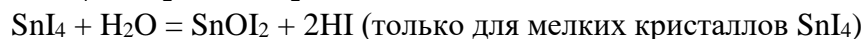
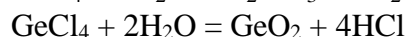
$2\text{KF} + \text{SiF}_4 = \text{K}_2\text{SiF}_6$

$2\text{NaCl} + \text{SnCl}_4 = \text{Na}_2\text{SnCl}_6$

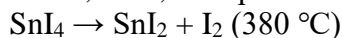
Возможность стабилизировать новый анион, чтобы он не был гипервалентным. Реакции могут происходить в водных растворах или растворах кислот. Чем тяжелее галоген, тем надежнее проводить реакцию в кислотах, чтобы избежать гидролиз.

3. Все EX_4 (кроме SnF_4 , PbF_4) растворимы в органических растворителях, SnF_4 , PbF_4 , имеют полимерное строение, поэтому нерастворимы.

4. Все EX_4 (кроме SnF_4 , PbF_4) гидролизуются при нормальных условиях:



5. PbCl_4 , GeI_4 , SnI_4 разлагаются при несильном нагревании:



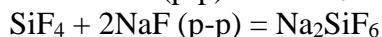
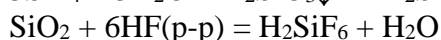
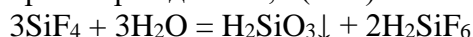
6. Известны галогенокислоты:



Из всех галогеноводородных кислот с участием элементов 14 группы, только 2 имеют значение:

H_2SnCl_6 — часто используемая форма используемого олова в растворах.

H_2SiF_6 — гексафторокремниевая кислота, $\text{pK}_a = -0.6$, существует только в водных растворах до 61%, $d(\text{Si-F}) = 169$ пм. Получение происходит в реакциях:



Несмотря на то, что кислота H_2SiF_6 является двухосновной, известны только её средние соли.

Химические соединения. Дигалогениды Ge, Sn, Pb

Дигалогениды существуют только для германия, олова и свинца, что связано с тем, что дигалогениды кремния очень неустойчивые вещества. Получаются в результате реакции сопропорционирования при высокой температуре, и чтобы получить их в твердом виде, необходимо очень резко охлаждать (производить закаливание), однако при комнатной температуре они сами разлагаются на составляющие компоненты.

Свойства дигалогенидов представлены в таблице 16.2.

Таблица 16.2. Свойства дигалогенидов структурной формулы EX_2 (E — металл, X — галоген), т. субл. — температура сублимации в $^\circ\text{C}$, т.пл. — температура плавления в $^\circ\text{C}$

	F	Cl	Br	I
Ge	т.пл. 111 диспропорционирует	диспропорционирует	т.пл. 143	т.субл. 240 коричневый
Sn	т.пл. 210	т.пл. 247 т.кип. 623	т.пл. 232 т.кип. 660	т.пл. 320 т.кип. 720 красный
Pb	т.пл. 818 т.кип. 1292	т.пл. 500 т.кип. 954 оранжевый	т.пл. 373 т.кип. 916	т.пл. 412 т.кип. 900

Свойства дигалогенидов:

1. EX_2 имеют полимерное строение, координационное число от 6 (соединения германия) до 9 (соединения свинца);
2. SnX_2 и PbX_2 образуют гидраты, SnX_2 растворимы в воде, PbX_2 (кроме PbF_2) нерастворимы, GeX_2 гидролизуются;
3. GeX_2 , SnX_2 , PbF_2 получают сопропорционированием:

$$\text{SnBr}_4 + 2\text{Sn} = 2\text{SnBr}_2 \text{ (при температурном воздействии)}$$

4. PbX_2 (кроме PbF_2) осаждают из раствора:
 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{KI} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{KCH}_3\text{COO}$

Химические соединения. Оксиды углерода

Оксиды углерода имеют структуры CO , CO_2 и C_3O_2 (имеет сложную линейную форму, образуя цепочку с кратными связями $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, неустойчивое соединение)

Для углекислого газа не указывается температура плавления, так как из его фазовой диаграммы следует, что плавления при 1 атмосфере не происходит.

Таблица 16.3. Константы оксидов углерода

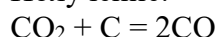
	CO (угарный газ)	CO_2 (углекислый газ)
Т плавления, °C	-205	-
Т кипения, °C	-191	-78
ΔH_{298}^0 (Г), кДж/моль	-110.5	-393.5
ΔG_{298}^0 (Г), кДж/моль	-137	-394
Е связи, кДж/моль	1075	806
$d(\text{C-O})$, пм	113	116
μ , D	0.11	0
Электроны	10	16

Углерод и кислород представляют 2s и 2p-электроны для того, чтобы образовывать связывающие орбитали двух типов — 4 σ и 4 π -типа (дважды вырождены). 10 электронов находятся на орбиталях 1-4, 4 орбиталь 3 σ является наивысшей орбиталью и определяет возможные донорные свойства. Эта орбиталь смещена к углероду, поэтому донорные свойства CO будут рассматриваться со стороны углерода.

2 π -орбиталь рассматривается как низшая вакантная орбиталь, значит, он определяет акцепторные свойства. Почти полностью расположена около атома углерода. Поэтому, донорные и акцепторные свойства CO проявляются так, что необходимая электронная плотность расположена рядом с углеродом. Поэтому, при образовании карбониллов, металл через CO связан с атомом углерода.

Химические свойства CO :

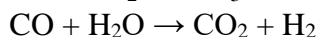
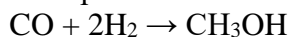
1. Получение:



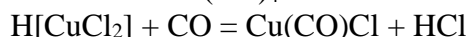
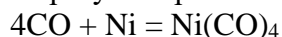
2. Нерастворим в воде, щелочах и кислотах при нормальных условиях:

$\text{CO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCOO}$ (формиат), при действии температуры, давления и катализатора.

3. При высоких температурах:



4. Образует карбонилы:



5. Образование карбонил-галогенидов:

Наиболее известен карбонил-галогенид хлора. Тривиальное название — фосген — соединение с плоской структурой, С из формального sp -гибридного состояния переходит в состояние sp^3 . Ядовитое соединение, использовали в качестве военного отравляющего вещества. При низкой температуре не работает, так как температура

кипения составляет 8 °С (таблица 16.4). При комнатной температуре фосген гидролизуеться и его токсичность в значительной степени снижается

$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ (карбонилхлорид, фосген), в присутствии катализатора

$\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{HCl}$

$\text{COCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HCl}$

$3\text{COCl}_2 + 2\text{SbF}_3 + 2\text{Cl}_2 = 3\text{COF}_2 + 2\text{SbCl}_5$

Таблица 16.4. Свойства карбонил-галогенидов

	COF_2	COCl_2	COBr_2
Т плавления, °С	-114	-128	-
Т кипения, °С	-83	8	65
ΔG^0_{298} (г), кДж/моль	-619	-205	-111

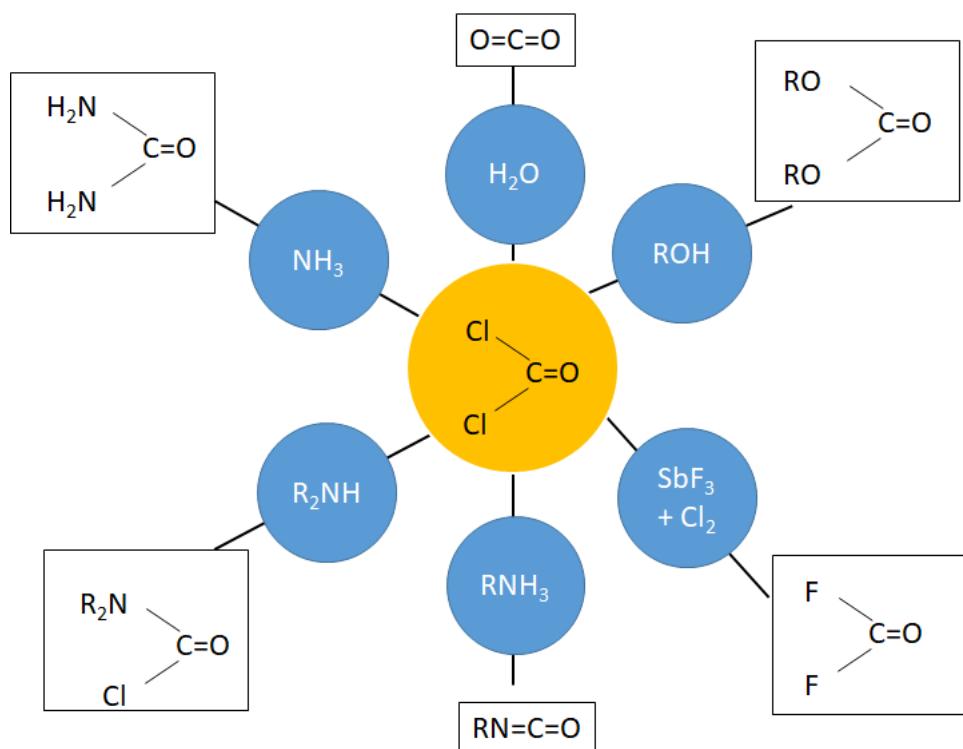


Рисунок 16.1. Свойства фосгена

Свойства CO_2 :

1. Получение:

$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

3. Окислитель при высокой температуре:

$2\text{Fe} + \text{CO}_2 = 2\text{FeO} + \text{C}$

4. Карбонаты HCO_3^- хорошо растворимы, CO_3^{2-} — плохо растворимы:

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

На рисунке 16.3 представлена фазовая диаграмма CO_2 . В тройной точке, равновесия в водном растворе имеют вид:

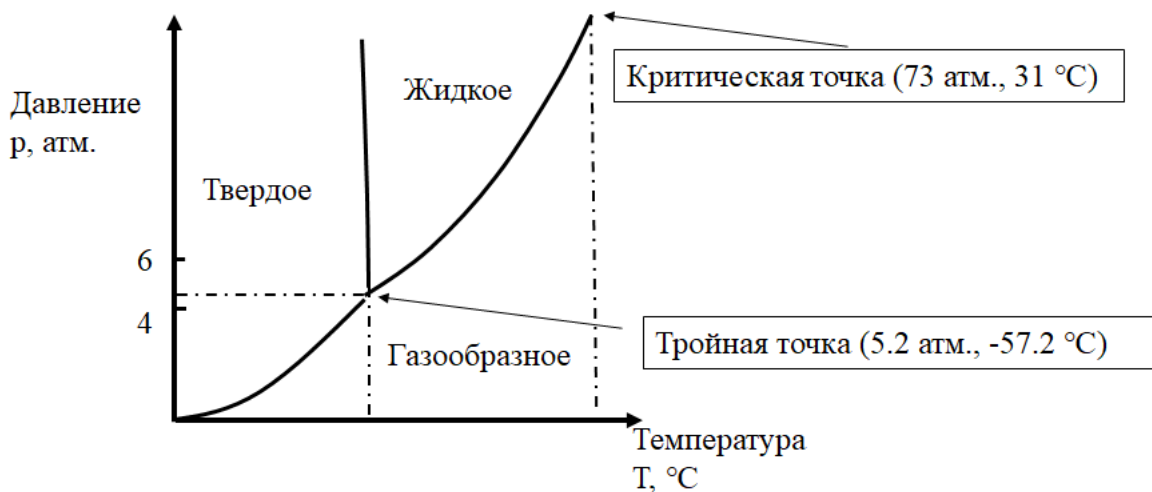
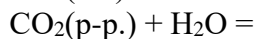
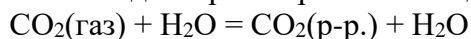


Рисунок 16.2. Фазовая диаграмма CO_2

Оборот CO_2 протекает в природе естественным путем (рисунок 16.3). Однако, в последние 150-200 лет из-за увеличившегося промышленного развития, происходит стремительное накопление углекислого газа в атмосфере, что приводит к возникновению парникового эффекта (рисунок 16.3).

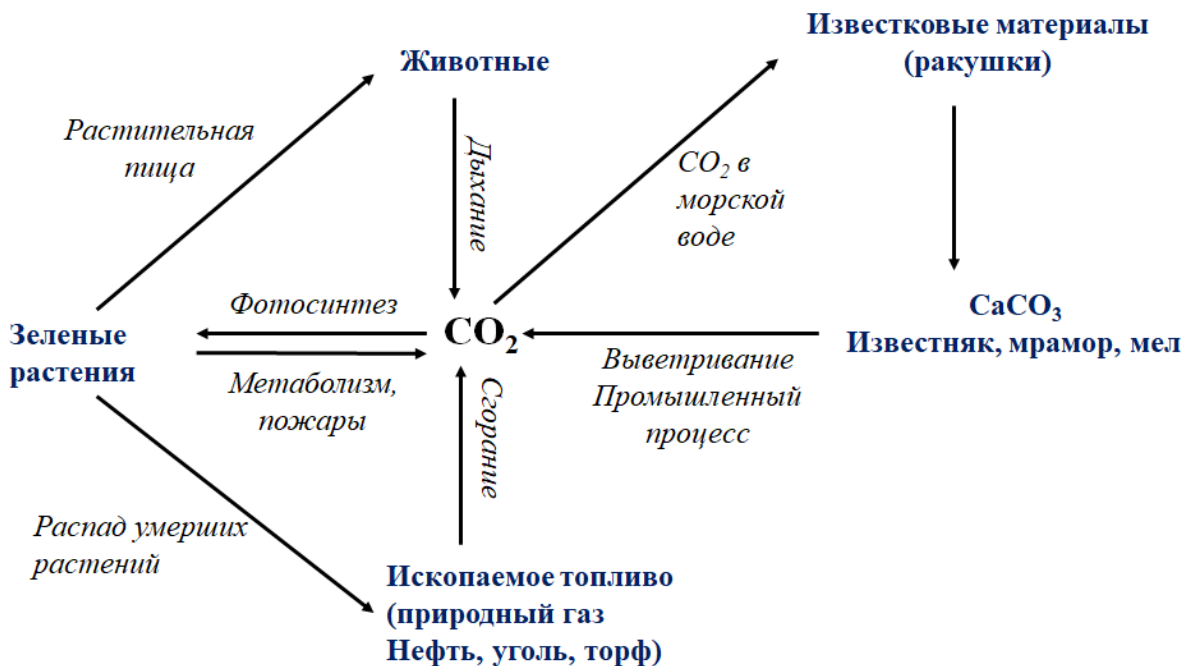


Рисунок 16.3. Оборот CO_2 в природе

Химические соединения. Оксиды Si, Ge, Sn, Pb

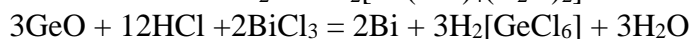
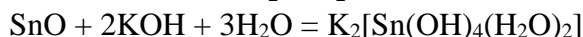
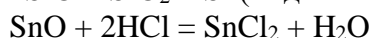
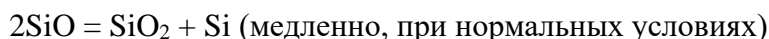
Оксиды — достаточно неустойчивые соединения, которые при температурах сублимации должны распадаться диспропорционированием. При достаточно длительном хранении (неделями), черный порошок SiO светлеет из-за образования SiO_2 .

Таблица 16.5. Свойства оксидов элементов 14 группы формулы EO_x (E — металл, O — кислород), т. субли. — температура сублимации в $^\circ\text{C}$, т.пл. — температура плавления в $^\circ\text{C}$

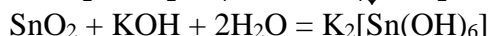
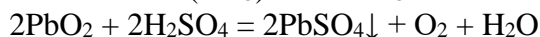
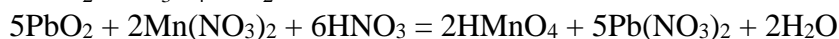
	Si	Ge	Sn	Pb
O	т.субл. 1700 коричневый	т.субл. 770 черный	т.пл. 1040 черный	т.пл. 886 красный (α) желтый (β)
O_2	т.пл. 1728 бесцветный, полиморфен	т.пл. 1116 бесцветный	т.пл. 1360 бесцветный	т.пл. 280 (разложение) коричневый

Так же известны Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) — «сурик» — красный, Pb_2O_3 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) — черный (α) и оранжевый (β).

По ряду двухвалентных оксидов $\text{SiO} \rightarrow \text{GeO} \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{PbO}$ происходит увеличение устойчивости, увеличение основности и ослабление силы восстановителя, так как при движении вниз по периодической таблице, увеличивается сила степени окисления +2:



По ряду четырехвалентных оксидов $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$, происходит уменьшение устойчивости соединений, усиление окислительных свойств и уменьшение кислотности:

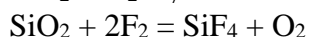
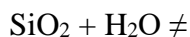


Особенности SiO_2 :

1. Кварц, тридимит и кристобаллит получают последовательных охлаждением и нагреванием SiO_2 ;

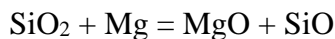
2. Низкий коэффициент термического расширения, высокий пьезоэлектрический коэффициент;

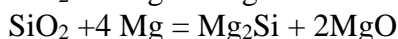
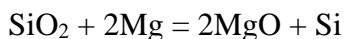
3. Химически инертен:



Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло

4. Восстановление протекает при температурном воздействии:





5. Ортокремниевая кислота H_4SiO_4 растворима в воде $\text{pK}_a = 9.65$;
6. Метакремниевая кислота H_2SiO_3 не растворяется в воде;
7. Силикаты — соли кремниевых кислот, растворимы только соли Li и Na;
8. Силикаты бывают циклические, объединенные тетраэдры в битетраэдры (Si_2O_7) и цепочечные с 2 общими вершинами либо имеющие форму разветвленной сети.

Химические соединения. Сульфиды C, Si, Ge, Sn, Pb

Сульфиды(I):

CS_2 — бесцветный, температура кипения 46°C ;

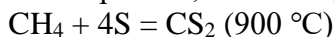
SiS_2 — бесцветный, температура возгонки 1100°C ;

GeS_2 — бесцветный, температура возгонки 840°C ;

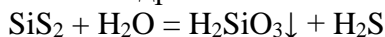
SnS_2 — желтый, температура разложения 522°C .

1. Особые свойства CS_2 :

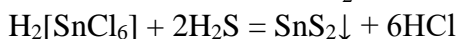
Растворитель, токсичен, огнеопасен:



2. Гидролиз только SiS_2 :



3. Особенности SnS_2 :



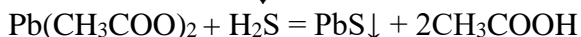
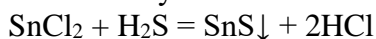
Сульфиды (II):

GeS — красный, температура плавления 665°C ;

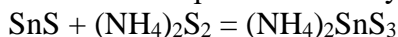
SnS — коричневый, температура плавления 881°C ;

PbS — черный, температура плавления 1077°C .

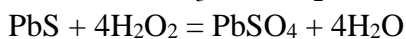
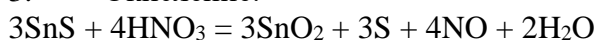
1. Получение:



2. Растворение в полисульфидах (кроме PbS):



3. Окисление:



Лекция 17. Элементы 15 группы: пниктогены

Элементы 15-й группы. Их свойства

15 группа самая богатая с точки зрения химии р-блока. Тема элементов 15 группы будет рассматриваться в 3 лекциях (лекция 17-19). В 15 группу входят азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi) — элементы, которые присутствуют в природе, имеют стабильны изотопы. Висмут — последний элемент в периодической системе, который имеет хотя бы один стабильный элемент, все остальные элементы, начиная с полония, стабильных изотопов не имеют.

Электронная конфигурация элементов 15 группы отличается тем, что имеет 5 валентных электронов на внешних уровнях (таблица 17.1). По мере перехода вниз по группе, $3d^{10}$ уровень у мышьяка и $4f^{14}$ подуровень у висмута, отсюда возникают особенности свойств этих элементов. Особенности вызванные конфигурациями $3d^{10}$ и $4f^{14}$ будут проявляться, однако, можно отметить, что на внешнем уровне, на р-орбиталях находится 3 электрона, поэтому влияние внутренних оболочек будет размазано по этим трем электронам и будет уже не таким явным, как, например, у элементов 13 и 14 группы (лекция 13-16).

Радиусы, при переходе от азота к фосфору наблюдается резкое увеличение радиуса. В старых учебниках есть подход к рассмотрению периодического закона — «элементы второго периода принадлежат своим группам, но являются особыми», их даже называли типическими элементами и их химию рассматривали отдельно от остальных элементов группы. Особенность элементов второго периода задавалась двумя их свойствами — очень маленький по сравнению с другими элементами группы радиус и очень большим первым потенциалом ионизации относительно других элементов группы. Интересно отметить, что потенциал ионизации азота в абсолютных значениях выше потенциала ионизации водорода. Потенциалы ионизации со второго по пятый период очень велики. При переходе сурьма-висмут наблюдается увеличение второго потенциала висмута. Пятый потенциал ионизации дается для справки, потому как никогда нельзя достичь потенциала ионизации таких величин. Максимально достижимый потенциал ионизации составляет 56 эВ. Поэтому, несмотря на то что степень окисления +5 характерна для всех элементов 15 группы, надо понимать, что эта степень означает ковалентное соединение.

Таблица 17.1. Свойства элементов 15 группы

	N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер	7	15	33	51	83
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус, пм	75	110	122	143	152
I_1 , эВ	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
I_2 , эВ	2.60	19.72	18.63	16.54	16.69
I_4 , эВ	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
A_0 , эВ (сродство к электрону)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
χ^p (по Полингу, экспериментальные значения)	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
χ^{AR} (расчётная, учитывает константы экранирования и эффективный заряд)	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
С.О.	-3, -2,	-3, (-	-3, 0, 3, 5	-3, 0, 3, 5	(-3), 0, 1, 3,

	-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5	2), 0, (2), 3, (4), 5			(5)
--	----------------------------	-----------------------------	--	--	-----

Сродство к электрону в случае азота отрицательно. Это свидетельствует о том, что азот — это элемент, который часто существует в форме аниона не любит принимать электрон. Это связано с тем, что у него расположено 3 электрона с одинаковым спином на р-орбитали и присоединение любого следующего электрона означает, что надо будет присоединить электрон на уже заполненную орбиталь — то есть, надо будет произвести некоторую работу против межэлектронного отталкивания, чтобы два спаренных электрона заняли одно положение. Для азота этот процесс не выгоден так же по причине его малого размера. Затем, при увеличении радиуса до Р, можно расположить дополнительный электрон на его внешней р-орбитали, за счет увеличения расстояния межэлектронного отталкивания.

Всплеск χ , наблюдаемый на элементе 4 периода (мышьяк), по сравнению с элементами 13 и 14 группы становится меньше, что значит, то заполнение внутренних орбиталей $3d^{10}$ и $4f^{14}$ электронами действует меньше на внешние электроны, потому как внешних электронов становится больше.

Азоту трудно присоединить электрон, но при этом он имеет высокую электроотрицательность. То есть, в химическом соединении он перетягивает на себя электронную плотность (электронные пары), наблюдается как будто несовместимость этих двух событий. Однако, это говорит о том, что, когда азот становится отрицательно заряженным, он не ионный, для него характерны ковалентные взаимодействия. Степень окисления, характерные для азота — -3, -2, -1. Азот уникальный элемент по той причине, что для него, формально говоря, доступны 9 степеней окисления, все с большой легкостью проявляются этим элементом, что представляет собой уникальный случай. Фосфор тоже может иметь отрицательные и положительные степени окисления. При переходе к мышьяку, сурьме и висмуту, наблюдаются «классические» степени окисления, когда 3 электрона можно добавить и реализуется С.О. -3. Степень окисления +5 для висмута нехарактерны и встречается только в соединениях с фтором и кислородом.

Свойства простых веществ

Вещества 15 группы, разные по агрегатному состоянию в нормальных условиях (таблица 17.2). Азот всегда существует в двухатомной молекуле и газе и в жидкости, и в твердом состоянии. Для фосфора характерно большое аллотропное разнообразие. Углерод и фосфор расположены на одной диагонали, и для них работает правило диагонального сходства. Висмут называют серебристо-белым металлом, но он тускнеет из-за окисления поверхности. Несмотря на то, что висмут, это металл, он имеет те же кристаллические решетки, что и мышьяк, и сурьма.

Таблица 17.2. Физические свойства простых веществ 15 группы

	N	P	As	Sb	Bi
Т плавления, °С	-210	44	615 (субл.)	630	272
Т кипения, °С	-195.8	257	-	1634	1564
Аллотропия	Только N ₂	Белый, красный, черный	Серый (крист.) Желтый	Серая (крист.) Желтая	Серебристо-белый металл

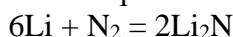
		Гитторфа	(аморф.)	(аморф.)	
ΔG^0_{298} , кДж/моль	N-N — 160 N=N — 432 N≡N — 946	P-P — 214 P≡P — 490	As-As — 134 As≡As — 380	Sb-Sb — 126 Sb≡Sb — 293	Bi-Bi — 104 Bi≡Bi — 192
Агрегатное состояние (нормальные условия)	Газ	Твердое	Твердое	Твердое	Твердое

Свойства и применение простых веществ. Молекулярный азот

Азот представляет собой 10-электронную молекулу (электроны валентных оболочек), которая изоструктурна и изоэлектронна молекуле CO, однако имеет меньшую реакционную способность, чем у молекулы CO. Это связано с тем, что у CO электронная плотность распределена несимметрично (со стороны атома углерода всегда есть избыток электронной плотности), у азота электронная плотность распределена симметрично, и магнитный момент равен нулю. При этом, энергия связи меньше, чем энергия связи в CO. Тем не менее азот менее реакционноспособен из-за симметричности распределения электронной плотности.

Особенности молекулярного азота:

1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе;
2. Симметричное распределение электронной плотности;
3. $E_{\text{дисс.}} = 946$ кДж/моль;
4. Магнитный момент (μ) = 0;
5. Низкая реакционная способность;
6. При нормальных условиях реагирует только с литием и жидкой эвтектикой натрия и калия, образуя соответствующие нитриды:



Со всеми прочими элементами, азот вступает в реакции только при нагревании.

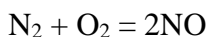
Реакции молекулярного азота:

1. С металлами при нагревании (реакции нитрования):
 $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ (450 °C), реакция используется в препаративной химии
 $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$ (800 °C), вещество золотистого цвета, которое используется для имитации золотых покрытий



2. С H_2 на катализаторе:
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (процесс Боша-Габера), протекает при очень высокой температуре, но для нее были найдены условия при низких температурах за счет увеличения добавления и использования катализатора.

3. С O_2 в электрическом разряде (один из способов возбуждения электронной плотности азота):



4. С комплексами переходных металлов:



Реакция была открыта случайно свыше 50 лет назад и очень критиковалась из-за возможного присутствия кислорода вместо азота. Однако, ученым удалось провести эксперименты, доказывающие, что дипольность полученной смеси отличается от дипольности, ожидаемой при получении перекиси.

Получение и применение азота:

1. Азот оставляет 78% воздуха (объем) или 76 % (масса);
2. Промышленное получение азота проводится фракционированием воздуха, или разделением воздуха на мембранах;
3. Получение азота в лабораториях:
 $2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2$
 $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Основное применение: создание инертной атмосферы, синтез аммиака, охлаждение.

Свойства и применение простых веществ. Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называют аллотропными модификациями и имеют разные физические и химические свойства. Вещество, имеющее наибольшее количество аллотропных модификаций — углерод. Фосфор также имеет большое количество аллотропных модификаций. Ниже приведены самые распространенные из них:

Белый фосфор (на самом деле имеет светло-желтый оттенок), имеет странную форма тетраэдра, углы в котором составляют 60° , что не соответствует тому углу, под которым пересекаются p-орбитали (90°). Такой угол приводит к тому, что связь ослабевает. Такая связь называется напряженной. В результате, белый фосфор является очень реакционноспособным веществом.

Черный фосфор — самая устойчивая химическая модификация. Каждый атом окружен тремя соседями и имеет не поделенную электронную пару, что приводит к образованию слоев. На эту слоистую структуру похожа структура мышьяка и висмута.

Фосфор Гитторфа (фиолетовый), имеет сложную слоистую структуру: клеточные структуры P_7 и P_8 образуют трубки, «сшитые» в слои. Слои связаны между собой дополнительными атомами фосфора. Для того, чтобы описать структуру фосфора Гитторфа с точки зрения правил симметрии требуется 21 неэквивалентный кристаллографический атом фосфора.

Красный фосфор — неупорядоченный вариант формы Гитторфа. Получается при неудачных попытках синтеза фосфора Гитторфа. С точки зрения формалистики, красный фосфор не имеет регулярного строения. Но, по сути, в нем присутствуют обрывки фрагментов P_7 и P_8 , трубок, слоев, неупорядоченно образованные слои. В результате, соединение не кристаллическое, а аморфное, но его реакционная способность лежит в промежутке между белым и черным фосфором.

Фосфор высокого давления — кубический. Под высоким давлением можно получить структуру, которая не может существовать без приложения давления. У фосфора есть кинетически стабильная структура, которая может существовать после снижения давления — кубический фосфор высокого давления. Имеет структуру, более характерную для металлических соединений. Все модификации высокого давления черного цвета.

Для всех структур фосфора характерна постоянная длина связи $d(P-P) = 219-223$ пм. Считается, что однократная идеальная связь должна иметь 221 пм. В таблице 17.3. представлены свойства аллотропов фосфора.

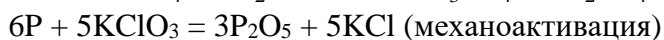
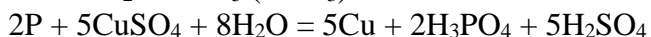
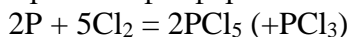
Таблица 17.3. Свойства аллотропов фосфора

	Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Внешний вид	Белое воскообразное вещество, мягкое	Красное вещество, аморфный	Черные кристаллы с матовым блеском, полупроводник, хрупкий
$d, \text{г/см}^3$	183	≈ 2.3 (в зависимости от степени неупорядоченности структуры)	2.69
Химические свойства	Летуч, люминофор, самовозгорается при 25°C	Не летуч, самовозгорается при 260°C	Не летуч, не горит. При длительном нагревании окисляется с образованием оксида
Растворимость	Растворим в CS_2 , PCl_3 , C_6H_6 , THF (тетрагидрофуран), SO_2 (так как имеет молекулярную структуру)	Растворим в Hg (жидк.), расплавленный свинец	Растворитель неизвестен
Окислительная способность	Реагирует с OH, легко окисляется	Окисляется сильными окислителями	Окисляется сильными окислителями
Токсичность	Очень токсичен	Мало токсичен	Нетоксичен
Встречаемые формы	Существует в виде P_4 (высокая реакционная способность)	Возгоняется с образованием P	Стабилен термодинамически

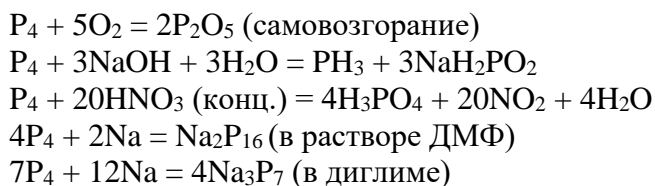
Ртуть и свинец не способны вступать в реакцию с фосфором. Если произвести рекристаллизацию красного фосфора из таких растворов, можно получить фосфор Гитторфа. Красный фосфор опасен тем, что, если его проглотить, может перейти белый фосфор. Черный фосфор не опасен.

Черный фосфор — термодинамически стабильное состояние фосфора (по определению). С другой стороны, белый фосфор P_4 является стандартным состоянием этого элемента. Причина парадокса в историческом решении. Фосфор белый выгодно перевести в красный ($\Delta G^0_{298} = -17.6$ кДж/моль) и ещё более выгодно перевести в черный ($\Delta G^0_{298} = -39.3$ кДж/моль). Поэтому, черный фосфор самый стабильный и термодинамически устойчивый. Черный фосфор химически инертен.

Красный фосфор окисляется в разных условиях:



Белый фосфор очень реакционноспособен:



Только в молекулярной форме P_4 фосфор легко восстановить щелочными металлами. Фосфор образует сложные, так называемые, клеточные анионы (например, P_7^{3-}). Атомы фосфора делятся на две категории, в которых есть две связи и три связи с окружающими атомами фосфора. Двухсвязный фосфор имеет степень окисления 0, трёхсвязный фосфор имеет степень окисления -1.

Получение и применение фосфора:

Основные минералы фосфора — апатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$) и фосфорит ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$). В апатит на самом деле входит очень большое количество элементов, поэтому, говорят, что если апатит использовали для получения фосфора или фосфорное удобрение, то в отходах производства найдется половина таблицы Менделеева и редкоземельные металлы (лантан и лантаниды).



Важнейшее применения фосфора:

- Фосфорные удобрения;
- Пищевая промышленность;
- Химический синтез (H_3PO_4 , P_2O_5 , PCl_3).

Свойства и применение простых веществ. As, Sb, Bi

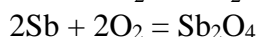
Мышьяк, сурьма и висмут имеют совершенно одинаковую структуру. Это слоистая структура, каждый гофрированный слой содержит атомы элемента, имеющие 3 химические связи и неподеленную электронную пару, которые располагаются вверх-вниз через один и отталкивают слои друг от друга — как будто слои разделены между собой неподелённой электронной парой. Эта структура характеризуется двумя расстояниями — расстояние между химическими элементами (d_1) и расстояние между атомами соседних слоев (d_2). Эти расстояния имеют определенное соотношение, чем больше соотношение межслоевого отношения к химической связи, тем шире электронная зона между слоями. То есть, чем меньше d_2/d_1 , тем сильнее стремление к металлическим свойствам (таблица 17.4). Черный фосфор имеет почти такую же структуру, только она чуть искажена. Висмут — металл, поэтому у него нет запрещенной зоны.

Таблица 17.4. расстояния между химическими элементами (d_1) и расстояние между атомами соседних слоев (d_2) As, Sb, Bi

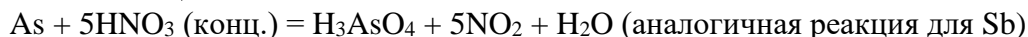
Структура	d_1 , пм	d_2 , пм	d_2/d_1	E_g , эВ (ширина запрещенной зоны)
P(черный)	219	388	1.77	1.5
As	251	315	1.25	1.2
Sb	287	337	1.17	0.12
Bi	310	347	1.12	-

Свойства As, Sb, Bi:

1. Горение на воздухе (только мелко раздробленный порошок):



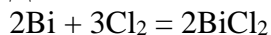
2. Реакции с кислотами-окислителями:



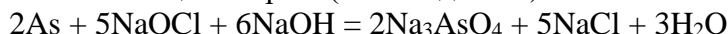
3. Реакции с галогенами:



Для F и Cl с мышьяком и сурьмой характерна степень окисления +5.

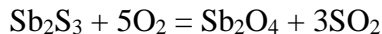
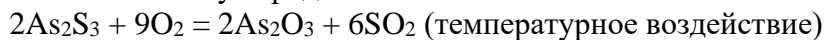


4. Реакция Марша (только для As):

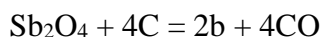


Сульфидные минералы: As_4S_4 — реальгар, FeAsS — арсенопирит, Sb_2S_2 — сурьмяный блеск, Bi_2S_3 — висмутовый блеск, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ — тетрадимит.

1. Обжиг сульфидов:



2. Восстановление:



3. Применение: инсектициды, полупроводники (As), в электронной технике, (Sb, Sb_2S_3), в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)

Химические соединения. Гидриды

Элементы 15 группы называются пниктогенами (E), что значит с греческого «вонючка» из-за своего запаха гидридов при горении. В таблице 17.5 представлены возможные соединения гидридов пниктогенов.

Таблица 17.5. Гидриды пниктогенов

	N	P	As	Sb	Bi
H_4	N_2H_4	P_2H_4	AsH_4		
H_3	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
H_2		P_4H_2			
H	N_3H				

Гидриды пниктогенов делятся на несколько групп, основная группа имеет степень окисления элементов 15 группы -3.

Таблица 17.6. Свойства гидридов пниктогенов основной группы

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Название	аммиак	фосфин	арсин	стабин	Висмутин
T плавления, °C	-77.8	-133.5	-116.3	-88	-
T кипения, °C	-33.4	-87.5	-62.4	-18.4	≈17
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
μ , D	1.47	0.57	0.20	0.12	-
d(E-H), пм	101.7	142	151	170	-
Угол (H-E-H), °	107.8	93.3	92.1	91.6	-

У аммиака большой дипольный момент и большая прочность. Это молекула с сильной sp^3 -орбиталью. Орбиталь, образованная взаимодействием s- и p-орбиталей

азота, является той самой, которая определяет донорные свойства аммиака. Аммиак — хороший донор электронов, поэтому с аммиаком многие d-металлы образуют прочные гидриды.

Получение EH_3 имеет различия для каждого из пниктогенов:

1. Получение NH_3 :

$\text{MgN}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ (разбавленный щелочной раствор, OH^- выступает в роли катализатора)

$2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (перетирание, механохимическое взаимодействие)

$\text{KNO}_3 + 4\text{Zn} + 7\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 2\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

2. Получение PH_3 :

$\text{Zn}_2\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 2\text{PH}_3 + 3\text{ZnCl}_2$

$[\text{PH}_4]\text{I} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$ (иногда так же образуется $+\text{P}_2\text{H}_4$)

3. Получение AsH_3 и SbH_3 :

$2\text{K}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

Свойства EH_3 :

В ряду $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$, происходит снижение радиуса пниктогенов, снижение степени sp^3 -гибридизации, снижением силы основания.

Пниктогены обладают, как свойствами основания и могут взаимодействовать с кислородом без горения:

$\text{PH}_3 + \text{O}_2 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Висмутин крайне неустойчив.

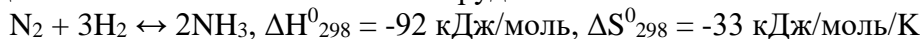
Лекция 18. Элементы 15 группы: пниктогены

Химические соединения. Гидриды

Свойства гидридов были разобраны в конце 17 лекции. Перейдем к подробному описанию свойств аммиака:

1. Процесс Боша-Хабера:

Получается для получения аммиака, разработан двумя химиками. Идея состоит в том, чтобы сделать реакцию азота и водорода удобной, не смотря на очевидные термодинамические и кинетические затруднения.



$\Delta S^0 < 0$. Это значит, что при нагревании реакция будет смещаться справа налево. То есть, при увеличении температуры, легче разложить аммиак на составляющие, чем ниже температура, тем более термодинамически выгодна реакция, однако, при низких температурах, реакцию очень трудно запустить, потому что водород инертен, а азот очень инертен. Поэтому, возникает задача заставить их реагировать при максимально низкой температуре, так, чтобы равновесие сдвигалось влево. Эта задача решается при проведении реакции в присутствии давления с присутствием катализатора, который будет определять активацию водорода и кислорода, а также, разумную скорость выхода реакции. При небольшой нагревании, Fe_3O_4 взаимодействует с водородом, превращаясь в смесь железа и FeO .

Требования к реакции: оптимальный баланс скорость/выход достигается при условиях $P = 200 \text{ атм.}$ (увеличение выхода), $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, катализатор — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (увеличение скорости).

На сегодняшний день заменить Fe_3O_4 ничем, но можно создать смеси катализаторов, которые будут поддерживать Fe_3O_4 в реакциях и позволяют снижать давление, необходимо для протекания реакции до 100 атм.

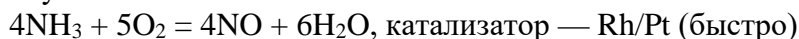
Наибольшее применение данной реакции нашло в создании азотных удобрений. Так, продуктивность сельского хозяйства увеличилась в 6 раз.

2. Направление окисления NH_3 :



Нитрат аммония — составляющая часть взрывчатки. Поэтому, получилось так, что благодаря смешиванию газов была получена выгода в сельском хозяйстве, а с другой стороны, увеличился выход смертоносного вещества. Реакция Боша-Хабера была открыта в 1911 году, а в 1914 году началась первая мировая война.

Аммиак можно использовать различным образом: использование хладагента (охлаждение суперкомпьютеров), получение азота. Одна из задач современного производства — получить из аммиака азотную кислоту. Для этого, на первом этапе, аммиак нужно окислить.



Для того, чтобы определить, быстро или медленно протекает реакция, необходимо пропустить поток газов над катализатором, чтобы они в районе катализатора не задерживались. После — переводят получившийся оксид в азотную кислоту.

Жидкий аммиак

1. Аммиак — жидкость между -77.8 и $-33.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 44.4\text{K}$)

Жидкий аммиак — вещество, которое имеет величину диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{Kam}} = 26.3$, которая показывает, что это ионное соединение ($\epsilon_{\text{Kam}} = 77$ у воды). Жидкий аммиак можно растворить с таким растворителем, как этиловый спирт, у которого почти такая же константа диэлектрической проницаемости.

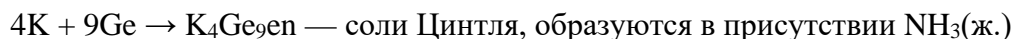
Вещества, у которых величина диэлектрической проницаемости ниже воды нельзя рассматривать как растворитель, но с оговоркой, что нет ионного взаимодействия (образование комплексов, сольватов). Поэтому, в жидком аммиаке, будут происходить реакции, немного отличные от тех, что будут протекать в воде.



Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды.

2. Растворение щелочных металлов:

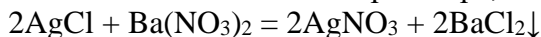
При помещении калия в жидкий аммиак, образуется электропроводящий раствор из катионов калия и свободных электронов. Электропроводность растворов в свое время изучалась Эдуардом Цинтле. Такие растворы могут реагировать с германием:



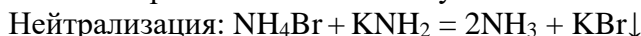
Если раствор калия с жидким азотом оставить, при комнатной температуре, то он нагреется до температуры кипения аммиака и аммиак начнет испаряться с образованием набора продуктов, главным образом $\text{NH}_2/$

3. Реакции в жидком аммиаке:

Обмен: в жидком аммиаке всегда хорошо растворимы те соли, которые образуют с аммиаком комплекс в растворе, а также всегда растворимы нитраты:



В воде, оперируем понятиями кислота и основания, соответственно, данные понятия можно применить и к аммиаку:



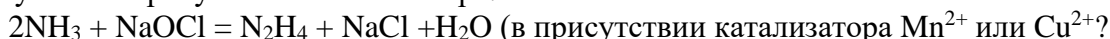
Константа диссоциации аммиака 10^{-27} .

Гидразин

Гидразин — N_2H_4 — бесцветная жидкость, растворимая в воде. Температура плавления — 2°C , температура кипения 114°C , $\Delta H_{298}^0 = 50.5$ кДж/моль. Локально, каждый азот гидразина имеет пирамидальное строение, что говорит о том, что в молекуле должна быть стерео активная неподеленная пара. Из гидрата гидрозина можно получить гидразин нагреванием при $114^\circ\text{C}/$

$\Delta H_{298}^0 = 50.5$ кДж/моль, а значит, молекула неустойчива. Гидразин необходимо использовать с большой аккуратностью, поскольку он довольно взрывчатый и ядовитый.

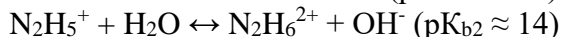
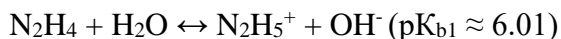
Получение гидразина сопровождается множеством побочных реакций, поэтому его получают в присутствии катализатора:



Которые предварительно связывают в комплексы, чтобы не образовывался альтернативный продукт $\text{NH}_2\text{Cl}/$

Свойства гидразина:

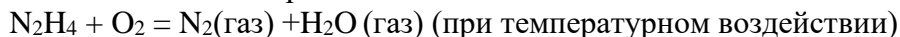
1. Основание:



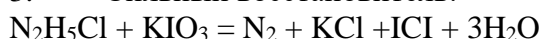
Две константы основности обусловлены двумя неподеленными электронами.

Поскольку константы основности различаются на 8 порядков, легко получить как одноосновные, так и двухосновные соединения.

2. Окисление и разложение:



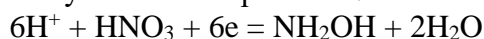
3. Сильный восстановитель:



Гидроксиламин

Гидроксиламин N_2HOH — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Плохо хранится на воздухе из-за легкого взаимодействия с водой. Температура плавления = 33 °С, плавится без разложения. Азот имеет пирамидальное строение, значит, он имеет активную неподеленную пару, но при этом связан с кислородом. За счет того, что кислород так же образует неподеленную пару, в веществе образуются более прочные водородные связи. При комнатной температуре это вещество твердое.

Получение электролизом:



Свойства гидроксиламина:

1. Основание:



2. Разложение:



3. Восстановитель:



4. Окислитель:



Может перевести двухвалентное железо в трехвалентное железо в кислой среде.

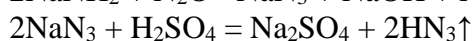
При этом, продуктом восстановления гидроксиламина всегда является производное аммиака.

В ряду $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$ снижается локализация электронной плотности на атоме азота, снижается способность присоединять водород, снижается сила основания. Все свойства связаны со структурой молекулы.

Азотистоводородная кислота

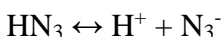
Азотистоводородная кислота — HN_3 — бесцветная жидкость, температура плавления -80 °С, температура кипения 36 °С, $\Delta H_{298}^0 = 265$ кДж/моль. Ядовита и взрывоопасна.

Получение проходит при температуре 200 °С:



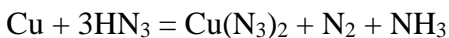
Свойства:

1. Слабая кислота:



N_3^- представляет собой симметричный анион, $d(\text{N-N}) = 116$ пм.

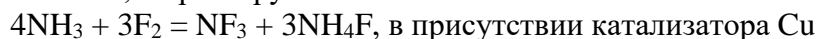
2. Окислитель:



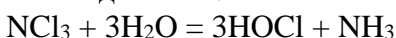
Химические соединения. Галогениды и оксогалогениды азота

1. Азот не образует пентагалогенидов;

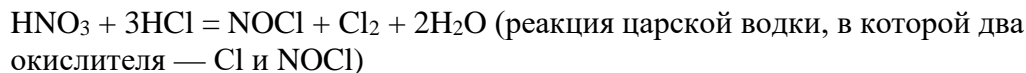
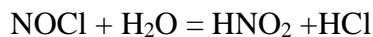
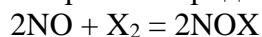
2. Наиболее устойчивый галогенид азота — NF_3 . Его температура плавления составляет -205°C , температура кипения -129°C , $\Delta H_{298}^0 = -132.1$ кДж/моль, $\mu = 0.29$ D, не реагирует с H^+ и OH^- .



3. В ряду $\text{NF}_3 \rightarrow \text{NCl}_3 \rightarrow \text{NBr}_3 \rightarrow \text{NI}_3$ наблюдается уменьшение устойчивости соединений:



4. Нитрозилхлориды:



$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

NOCl — истинное соединение оксида азота.

Химические соединения. Галогениды P, As, Sb, Bi

У каждого соединения 15 группы есть галогенид со степенью окисления +3 (таблица 18.1). Всегда есть пентафторидные фториды, как и хлориды (исключение — висмут). Есть сведения о существовании PI_5 . Для пентабромидов есть странная, на первый взгляд закономерность — существует PBr_5 и SbBr_5 . Но это не причина считать это проявлением вторичной периодичности. Дело в том, что у мышьяка есть d^{10} -электроны, которые расположены близко к ядру и тянут за собой s^2 -пару и электроотрицательности брома недостаточно для того, чтобы вернуть её активность. Для фосфора известен ряд дигалогенидов, в которых фосфор на самом деле не имеет степени окисления +2, а в соединения он входит как димер, со связью между двумя атомами фосфора. На самом деле, это P_2^{4+} . У висмута есть моногалогениды, которые принято записывать как Bi_4Br_4 и Bi_4I_4 , которые обладают уникальной структурой и очень большой устойчивостью.

Таблица 18.1. Галогениды P, As, Sb, Bi

	P	As	Sb	Bi
F	P_2F_4 P_2F_3 PF_5	AsF_3 AsF_5	SbF_3 SbF_5	BiF_3 BiF_5
Cl	P_2Cl_4 PCl_3 PCl_5	AsCl_3 AsCl_5	SbCl_3 SbCl_5	BiCl_3
Br	P_2Br_4 PBr_3	AsBr_3	SbBr_3	Bi_4Br_4 BiBr_3

	PBr ₅		SbBr ₅	
I	P ₂ I ₄ PI ₃ PI ₅ (?)	AsI ₃	SbI ₃	Bi ₄ I ₄ BiI ₃

Галогениды фосфора (P(V)):

PF₅: температура плавления -93.7 °C, температура кипения -84.6 °C, бесцветный газ, [PF₅]

PCl₅: температура плавления 167 °C, бесцветное твердое вещество, [PCl₄⁺][PCl₆⁻].

PBr₅: температура разложения 106 °C, желтое твердое вещество, [PBr₄⁺]Br⁻.

PI₅: ничего не известно.

Галогенангидриды:

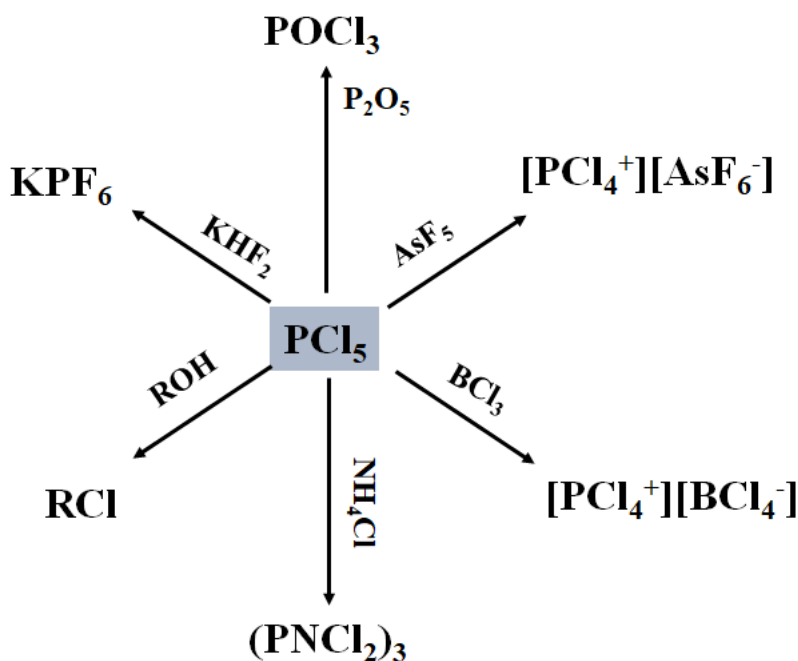
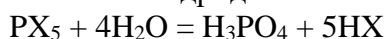


Рисунок 18.1. Свойства галогенидов фосфора (V)

Ниже, рассмотрим некоторые представители галогенидов.

Гексафторофосфорная кислота HPF₆ существует только в растворе:



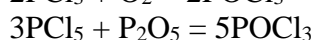
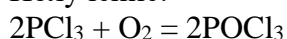
Получение:

Свойства:

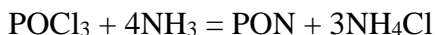
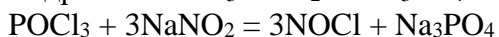
1. Не окислитель и не координирующий ион;
2. Соли гексафторофосфорной кислоты растворимы в воде;
3. d(P-F) = 160 пм.

Оксохлорид фосфора POCl₃ — бесцветная жидкость, температура плавления 2 °C, температура кипения 105 °C. d(P-Cl) = 199 пм, d(P=O) = 145 пм.

Получение:



Свойства:



Свойства галогенидов Р(III) представлены в таблице 18.2. Так, среди тригалогенидов фосфора, наименьший углом обладает PF_3 , хотя, казалось бы, способность к гибридизации должна быть наибольшей. Энергия связи меняется почти линейно с номером связи в которой располагается галоген, а ΔG^0_{298} меняется нелинейно, происходит явное изменение отрицательной величины при переходе от фторида к хлориду. Это происходит потому, что фтор настолько маленький и электроотрицательный, что даже с фосфором способен образовывать сложные образования с сильной химической связью, которые определяют все дальнейшие свойства PF_3 .

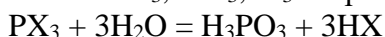
Таблица 18.2. Свойства галогенидов Р(III)

	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
Температура плавления, °C	-152	-74	-40.5	61 (разл.)
Температура кипения, °C	-102	76	173.5	-
Цвет	бесцветный	бесцветный	бесцветный	Желто-красный
$E(\text{P-X})$, кДж/моль	490	360	264	184
$d(\text{P-X})$, пм	156	204	222	243
Угол(X-P-X), °	96.5	100	101	102
ΔG^0_{298} , кДж/моль	-936	-261	-156	-45

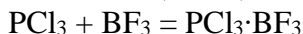
Свойства галогенидов Р(III):

1. PF_3 — очень сильный яд, не взаимодействует с водой, образует прочные комплексы с d-металлами, взаимодействуя d-орбиталями металла с π -орбиталями PF_3

2. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 гигроскопичны:

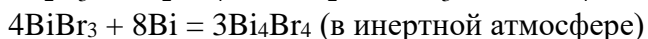
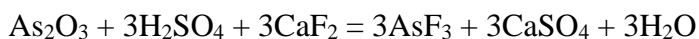


3. PCl_3 , PBr_3 , PI_3 проявляют донорные свойства:

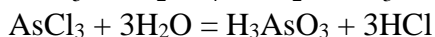
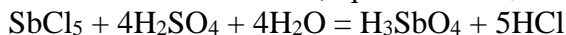


Свойства галогенидов As, Sb, Bi:

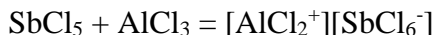
1. Все галогениды кроме AsF_3 , SbF_3 , SbCl_3 , Bi_4I_4 получают прямым синтезом:



2. Все галогениды, кроме Bi_4Br_4 , Bi_4I_4 , BiI_3 гигроскопичны:



3. Все пентагалогениды — кислоты Льюиса:



Химические соединения. Оксиды азота

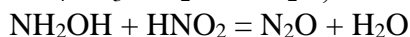
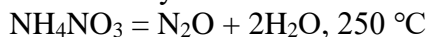
В таблице 18.3. представлены свойства оксидов азота. Азот — уникальный элемент, который может образовать оксиды во всех степенях окисления. Его оксиды очень разнообразны по свойствам. Термодинамическая устойчивость всех оксидов азота обусловлена его особыми свойствами.

Таблица 18.3. Свойства оксидов азота

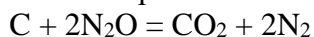
	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Температура плавления, °C	-90.7	-163.7	-101	-	-11	32.4 (субл.)
Температура кипения, °C	-88.7	-151.8	3.5 (разл.)	-	21.2	-
Цвет	бесцветный	бесцветный	бесцветный	бесцветный	бесцветный	бесцветный
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	82.0	90.2	50.3 (жидк.)	33.2	-19.5 (жидк.)	-41.3 (тв.)
μ, D (газ)						
Магнитные свойства	Диа-	Пара-	Диа-	Пара-	Диа-	Диа-

Свойства: N₂O — «веселящий газ», закись азота.

1. Получение:



2. Горение:



NO — молекула-радикал, d(N-O) = 115 пм, строение $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^2 2\pi^1 4\sigma^0$. Имеет один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали, поэтому нет димеризации.

Получение монооксида азота, оксида азота (II) NO:

Промышленный способ: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, при 1000°C, в присутствии катализатора.

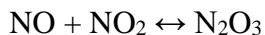


Свойства NO:

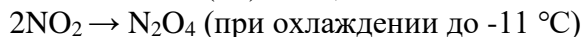
1. Не растворяется в воде, не реагирует с H⁺ и OH⁻

2. Слабый окислитель, слабый восстановитель

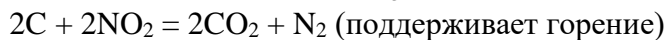
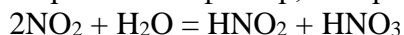
N₂O₃ — азотистый ангидрид, оксид азота (III):



Оксиды азота (IV): NO₂, N₂O₄:

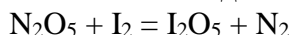


$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (при нагревании до 140 °C), причина в термодинамических свойствах — разложение N_2O_4 приводит к двум газообразным продуктам, а значит важен энтропийный фактор, который вносит вклад в величину энергии Гиббса.



Димеризация NO_2 выгодна из-за 1 неспаренного электрона на связывающей орбитали.

N_2O_5 — азотный ангидрид, оксид азота (V) — термодинамически выгодное соединение, но взрывоопасно из-за того, что является сильным окислителем. Так, присутствие сильного окислителя может спровоцировать очень бурную реакцию, которая приведет к тому, что твердый N_2O_5 моментально разложится на два газообразных продукта — азот и кислород. Поэтому, это вещество боится пыли. При осторожном использовании в специальных условиях, его можно использовать в качестве окислителя, например, для перевода кристаллического йода в кристаллический оксид пятивалентного йода:

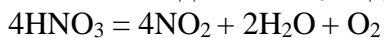


Лекция 19. Элементы 15 группы: пниктогены

Химические соединения. Азотная кислота

Свойства азотной кислоты:

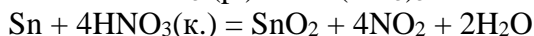
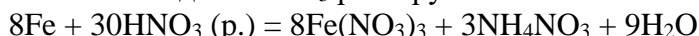
1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при нормальных условиях:



Образует азеотроп (68%) с водой (температура кипения = 120.8 °C), устойчивый при нормальных условиях. Именно это вещество чаще всего понимают под азотной кислотой.

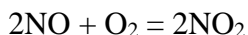
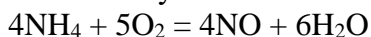
2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами (кроме Au, Ta, Pt, Os, Ir, Rh, Ru)

3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами:

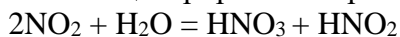


4. Концентрированная кислота пассивирует некоторые металлы (Al, Cr, Fe...)

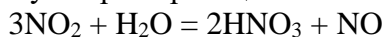
5. Получение:



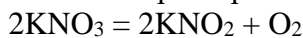
Чем концентрированнее раствор, тем лучше NO_2 разлагается.



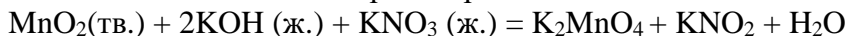
Суммарная реакция:



6. Нитраты растворимы в воде, разлагаются при нагревании:

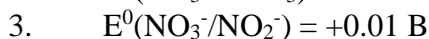


7. Окислители в кислой среде и расплаве:

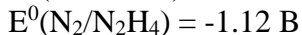
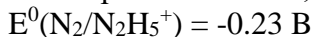


Red/Ox способность кислот и солей:

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных степенях окисления сильнее, чем в щелочной (см. диаграмму Фроста, рисунок 6.5):



4. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных степенях окисления выражены слабее, чем в щелочной:



5. В кислой среде диспропорционируют все степени окисления с образованием N_2 , HNO_3 , NH_4^+

6. В щелочной среде NO и N_2O_4 сопропорционируют:



Химические соединения. Оксиды фосфора

P_2O_3 : температура плавления = 24 °C, температура кипения = 155 °C, бесцветный, кислотный. Молекулярный продукт

P_2O_5 : температура сублимации = 360 °C, бесцветный, кислотный

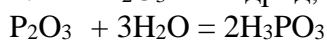
As_2O_3 : температура сублимации = 205 °С, бесцветный, амфотерный
 As_2O_5 : температура разложения = 250 °С, бесцветный, кислотный
 Sb_2O_3 : температура плавления = 656 °С, бесцветный, амфотерный, полимер,
ионный

Sb_2O_5 : температура разложения = 920 °С, бесцветный, кислотный
 Bi_2O_3 : температура плавления = 820 °С, желтый, основной
 Bi_2O_5 : температура разложения = 100 °С, коричневый, кислотный
Так же известны: P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9

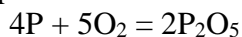
Из температур плавления или разложения видно, что оксиды обладают очень разными свойствами. При С.О. + 5 есть стремление P_2O_5 к сублимации, что так же подчеркивает его молекулярную природу. В то же время, эта С.О. менее устойчива для других элементов 15 группы.

Свойство оксидов фосфора:

1. P_2O_3 : ангидрид, $d(\text{P-P}) = 165$ пм



2. P_2O_5 : ангидрид, $d(\text{P-P}) = 160$ и 140 пм, что указывает на то, что кратность связи различна.



Сильнейшее водоотнимающее средство.

Химические соединения. Кислородные кислоты фосфора

H_3PO_2 : С.О. = +1, фосфорноватистая кислота, образует гипофосфиты

H_3PO_3 : С.О. = +3, фосфористая кислота, образует фосфиты

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$: С.О. = +4, фосфорноватая кислота, образует фосфонаты

H_3PO_4 : С.О. = +5, фосфорная кислота, образует фосфаты

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$: С.О. = +5, гирофосфорная кислота, образует гирофосфаты

$(\text{HPO}_3)_n$: С.О. = +5, тметафосфорная кислота, образует полифосфаты

$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: С.О. = +5, трифосфорная кислота, образует трифосфаты

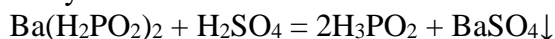
Среди кислот, в которые входит только один атом фосфора, в ряду $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ происходит снижение числа связей Р-Н, увеличение числа групп ОН, уменьшение силы кислот. H_3PO_2 : один протон является кислым и способен к диссоциации. В результате, кислота оказывается одноосновной с $\text{pK}_a = 1.24$. H_3PO_3 два водорода, которые способны диссоциировать — двухосновная кислота: $\text{pK}_{a1} = 2.00$, $\text{pK}_{a2} = 6/59$. H_3PO_4 — трехосновная кислота с $\text{pK}_{a1} = 2.21$, $\text{pK}_{a2} = 7.21$, $\text{pK}_{a3} = 12.67$.

Кислоты с двумя атомами фосфора: в ряду $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, увеличивается сила кислот. Имеют одну нормальную однократную связь Р-Р.

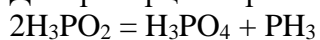
Кислородные свойства фосфора:

1. Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 :

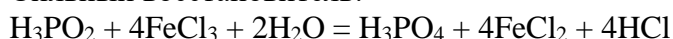
Получение:



Диспропорционирование:



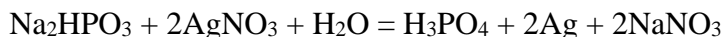
Сильный восстановитель:



2. Фосфористая кислота H_3PO_3 :

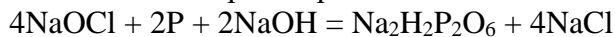


Восстановитель:

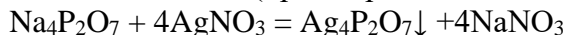
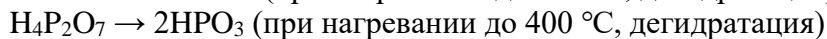
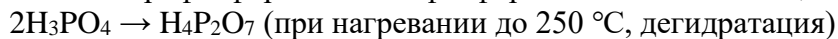


3. Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$:

Все соли плохо растворимы:



4. Пирофосфорная и метафосфорная кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HPO_3 :



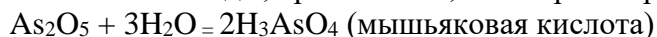
5. Фосфорная кислота H_3PO_4 :

Не окислитель, не разлагается, $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.29 \text{ В}$, все соли $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ растворимы, соли HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} растворимы только для щелочных металлов, кроме лития.

Химические соединения. Оксиды As, Sb, Bi

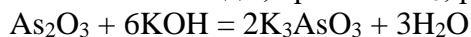
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение

2. Все оксиды, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде:

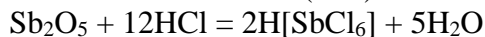
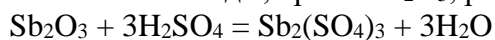


As_2O_5 в чистом виде является ангидридом кислоты

3. Все оксиды, кроме Bi_2O_3 , растворимы в щелочах:

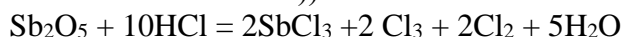


4. Все оксиды, кроме As_2O_5 , растворимы в кислотах:



5. As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 — сильные окислители:

Окислительно-восстановительные свойства: $\text{Bi}_2\text{O}_5 \gg \text{Sb}_2\text{O}_5 \gg \text{As}_2\text{O}_5 (> \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (не является окислителем вовсе)})$



Оксиды могут так же быть водными

Химические соединения. Кислоты и гидроксиды As, Sb, Bi

H_2AsO_3 : мышьяковистая кислота, $\text{pK}_{a1} = 9.2$;

H_3AsO_4 : мышьяковая кислота, $\text{pK}_{a1} = 2.25$, $\text{pK}_{a2} = 6.77$, $\text{pK}_{a3} = 11.60$;

$\text{Sb}(\text{OH})_3$: гидроксид сурьмы (III);

H_3SbO_4 : сурьмяная кислота, $\text{pK}_{a1} = 4.39$;

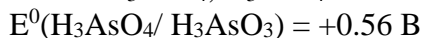
$\text{Bi}(\text{OH})_3$: гидроксид висмута (III).

Соединение со стехиометрией H_3BiO_4 получить невозможно, потому что оно всегда получается содержащим очень маленькое количество окси групп или воды. Но в то же время, просто перевести оксид в кислоту невозможно. Поэтому, соединение Bi_2O_5 — это соединение с очень малым содержанием водорода.

Свойства кислот и оснований As, Sb, Bi:

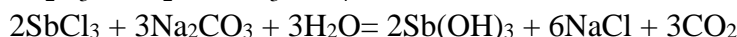
1. H_3AsO_4 — кислота, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — основание, остальные амфотерны.

2. H_3AsO_4 , H_3SbO_4 — окислители средней силы, их соли не окислители:



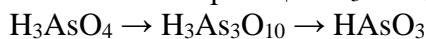
$$E^0(\text{H}_3\text{SbO}_4/\text{H}_3\text{SbO}_3) = +0.58 \text{ В}$$

3. Только H_3AsO_4 можно получить из ангидрида:



4. Для Sb и Bi типичны смешанно-валентные оксиды и их производные

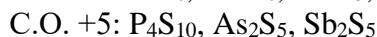
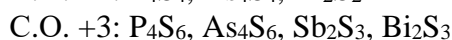
5. Полимеризация H_3AsO_4 происходит при нагревании:



В ряду $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4$, происходит увеличение радиуса пниктогена, ослабление π -связи, уменьшение силы кислот, усиление окислительной способности

Химические соединения. Сульфиды P, As, Sb, Bi

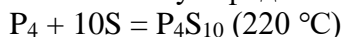
Помимо нормальных рядов сульфидов +3 и +5, существует так же ряд со степенью окисления +2.



При этом, Bi^{+5} недостаточно устойчив, чтобы его окислила сера, а Sb^{+2} отсутствует из-за разного строения (молекулярное кристаллическое вещество).

Свойства сульфидов:

1. Все сульфиды получают прямым синтезом:



2. Только сульфиды фосфора гигроскопичны:

3. Все сульфиды фосфора растворимы в CS_2

4. Нагревание сульфидов фосфора приводит к отщеплению S до

образования P_4S_3

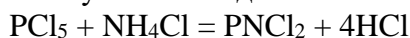
5. Сульфиды As, Sb, P_4S_{10} растворяются в растворах $(\text{TP})_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

6. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием $\text{HO}_3(\text{конц.})$:



7. Сульфиды As, Sb, Bi не растворяются в кислотах-неокислителях

Фосфазены обладают уникальным свойством ароматичности, которое возникает из-за того, что ионы хлора, которые примыкают к фосфору можно обменивать. Эти соединения устойчивы до $750 ^\circ\text{C}$ и не растворимы.:



Общие закономерности 15 группы

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Висмут — типичный металл;

2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для азота до 9 для висмута;

3. Все элементы, кроме азота полиморфны. Для азота характерны кратные связи, для других элементов — катенация ($\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$);

4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства. Резко уменьшается устойчивость отрицательных степеней окисления;

5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов;

6. В ряду P-As-Sb-Bi уменьшится устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов;

7. Окислительная способность в высшей степени окисления изменяется в ряду $\text{Bi} > \text{N} > \text{Sb} = \text{As} > \text{P}$.

Лекция 20. Элементы 16 группы

Элементы 16-й группы. Их свойства

Элементы 16 группы имеют совокупное название халькогены, что значит «рождающие медь». Название историческое, связано с тем, что эти элементы с древних времен были известны как элементы, встречающиеся в земле рядом с медью в различных минералах и кристаллах. Халькогены — это название, которое в отличие от названия «пниктогены» для 15 группы, принято номенклатурой ИЮПАК и является официальным названием элементов этой группы.

В 16 группу входит 5 элементов — кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Полоний, хоть и в минимальных количествах присутствует в природе элемент, радиоактивен, в связи с чем его химические свойства слабо изучены. Электронная конфигурация халькогенов (таблица 21.1) имеет на внешнем уровне 6 электронов, 4 из них располагаются на p-орбиталях, что означает, что на p-орбиталях произошло спаривание электронов. Так, роль межэлектронного отталкивания во всех свойствах элементов 16 группы стало намного больше, чем у предыдущих групп элементов, составляющих p-блок. При переходе к элементам 4 периода (Se), возникает $3d^{10}$ -подуровень, который будет влиять на свойства элементов, и изменение немонотонность изменение свойств по группе. У теллура нет $3f^{14}$ -подуровня, поэтому второго скачка свойств в группе наблюдаться не будет.

По мере увеличения радиуса, наблюдается изменение первого потенциала ионизации. В отличие от 15 группы, абсолютные значения I_1 не так велики и соотносятся со значениями первого потенциала ионизации водорода. В то время, как для азота, эта величина была на 1 эВ выше. Это связано с тем, что, отрыв дополнительного спаренного электрона p-орбитали элементов 16 группы — более легкий процесс, а значит, будет затрачивать меньше энергии. Поэтому, оторвать электрон от кислорода легче, чем от азота. Второй потенциал ионизации имеет ту же тенденцию изменения, что и первый потенциал ионизации, так же, значения второго потенциала высоки (более 18 эВ), а значит, истинные соединения в степени окисления +2 не реализуются и имеют место в таких случаях образования ковалентных связей. Степень окисления +6 — недостижимые для элементов достижения.

Сродство электронов 15 группы наблюдался для сурьмы (5 период), в 16 группе, максимально сродство электронов наблюдается, так же, как и у элементов 13 и 14 групп для элемента 3 периода — кислорода. Это связано, с тем, что радиус элементов второго периода настолько мал, что при добавлении лишнего электрона, приводит к сильному межэлектронному отталкиванию, что делает процесс невыгодным. Второй причиной, по которой изменялась величина электронного потенциала у элементов 15 группы, не наблюдается. Как только появляется вырожденная система с наличием спаренного электрона на p-орбитали, это правило перестает работать.

Таблица 20.1. Свойства элементов 16 группы

Элемент	O	S	Se	Te
Атомный номер	8	16	34	52
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
I_1 (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01

I_2 (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
I_6 (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
A_0 (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
χ^p	3.4	2.6	2.6	2.1
χ^{AR}	3.50	2.40	2.48	2.01
CO	-2, -1, 0, 2	-2, 1, 0, (2), 4, 6	-2, -1, 0, (2), 4, 6	-2, 0, (1), 4, 6

Электроотрицательность резко уменьшается при переходе от кислорода к сере, но в отличие от остальных групп, не увеличивается к элементу 4 периода. Чем больше электронов на валентных орбиталях, тем меньше совокупное действие $3d^{10}$ -электронов на свойства элементов, потому как их влияние распространяется на всё большее количество электронов р-уровня.

Кислород — элемент, который не может реализовать максимальную степень окисления. Максимальная положительная степень окисления, которая может быть реализована = +2 (фториды, фторокомплексы), при взаимодействии с более электроотрицательной молекулой фтора, с перетягиванием электронной плотности на фтор. Степень окисления +4 и +6 характерны для серы, селена и теллура. Степени окисления +2 и +1 могут быть реализованы в некоторых соединениях, но не являются устойчивыми.

Свойства простых веществ

Сера встречается желтого и желто-коричневого цветов, но никогда не бывает серой. Теллур при компактных формах имеет металлический блеск, которого никогда не имеет селен, хотя они оба серого цвета. Температура плавления и кипения повышаются при движении сверху вниз по группе (таблица 22.1). В какой-то степени, это следствие того, что все четыре элемента реализуют либо молекулярные, либо, так называемые, псевдомолекулярные структуры. В отличие от остальных групп, халькогены не имеют большого количества аллотропных состояний. Так, для кислорода реализуется две молекулярные формы существования (правильное название по номенклатуре O_2 — диоксиген, O_3 — триоксиген). Теллур существует только в серой кристаллической форме, у которой существуют изоклинные формы. Например, если теллур диагонален, то у него могут быть изоклинные искажения. У селена, помимо серой кристаллической формы, есть красная аморфная форма. Сера существует в двух термодинамически стабильных формах и в двух метастабильных формах, которые могут быть по-разному построены — иметь истинно и псевдомолекулярные структуры. Молекулы могут переходить в полимеры — то есть, атомы как бы сшиваются между собой. Такая система не может быть описана никакими молекулярными структурами. Энергия связи очень сильно падает от кислорода к теллуру, но связано это в первую очередь, что кислород — молекулярный объект, которая связана двойной связью (молекула O_2), а сера, селен и теллур одинарную связь. Значения энергии связи для теллура приближительны из-за разных оценок его аморфных структур.

Таблица 20.2. Свойства простых веществ элементов 16 группы

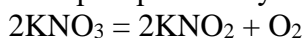
Элемент	O	S	Se	Te
При нормальных условиях	Бесцветный газ	Желтое твердое	Серое твердое	Серое твердое

Т. кипения (°C)	-183	446	685	990
Т. плавления (°C)	-219	120	220	450
Аллотропия	O ₂ , O ₃	Ромбическая, моноклин	Кристалл, аморфный	-
Строение	молекулы	Молекулы, полимеры	Полимер, молекулы	полимер
ΔH ⁰ ₂₉₈ дисс. кДж/моль	498	266	192	≈120

Нахождение в природе и получение

Кислород составляет около 21% атмосферы. Встречается в около 50% минералов земной коры.

Лабораторное получение:



Промышленное получение азота и кислорода:

Фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах. Легко осушается, так как может быть пропущен в реакции с осушителями (например, P₂O₅), с которыми не вступает в реакцию.

Атмосферный воздух содержит 75.3% азота, 22.9% кислорода, 1.4% аргона, 0.3% углекислого газа и 0.1% прочих благородных газов.

Сера присутствует в земной коре в самом разнообразном варианте форм. Серы в природе очень много, он составляет около 0.05% земной коры и входит в число 15 самых распространенных химических элементов, которые совокупно составляют 99.75% земной коры. Сера находится на 15 месте, немного уступая фосфору, фтору и сильно уступая кислороду.

Самородная сера: сульфиды FeS₂ (пирит), ZnS (сфалерит, вюртцит), HgS (киноварь). Сульфаты Na₂SO₄ · 10H₂O (марабилит), CaSO₄ · 2H₂O (гипс).

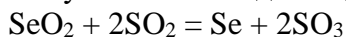
Серу получают нагреванием самородной S с водой при 150 °C и 20 атм. или:



При нагревании киновари в безвоздушной среде, образуется ртуть и сера. Из халькопиритов серы (CuFeS₂) получают медь и серу.

Селен, теллур сопутствуют сере в минералах халькопиритов серы. Не имеют своих минералов. Если имеют свои минералы, то эти минералы не имеют промышленного значения. Единственный минерал, который имеет промышленное значение — теллури́т рутения. Из него получают не теллур, а рутений.

Получают из отходов медного (+ цинковое производство для Se) производства:



TeO₂ + 2NaOH = Na₂TeO₃ + H₂O, с проведением дальнейшего электролиза раствора, в результате которого выделяется теллур и кислород. В растворе остается щелочь.

Применение

Кислород — поддержание горения, поддержание дыхания, производство стали.

Сера — производство серной кислоты, вулканизация натуральной резины, получение искусственной резины, производство пороха.

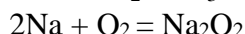
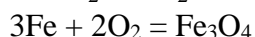
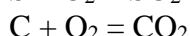
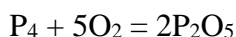
Селен — в копировальных машинах («ксерокс»), производство фотоэлементов.
Теллур — в полупроводниках, в термических элементах.

Свойства элементов. Свойства кислорода

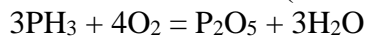
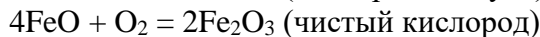
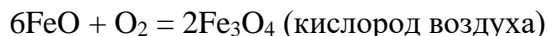
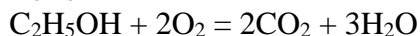
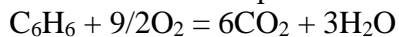
O₂ — бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество темно-синего цвета. Окраска связана с наличием неспаренных электронов. Окраска газовой фазы незаметна человеческому глазу. При конденсации увеличивается количество неспаренных электронов и колебательных переходов в молекулах. Парамагнитен в любом агрегатном состоянии. Кислород тяжелее воздуха, $d = 1.43$ г/л. Плохо растворим в полярных растворителях (3.15 мл O₂ в 100 мл H₂O при 20 °C). Хорошо растворим в неполярных растворителях. Кислород — сильный окислитель. Именно появление кислорода на Земле привело к тому, что в течении нескольких тысяч лет изменился тип живых существ на Земле анаэробные бактерии, стали аэробными (могут использовать кислород), поскольку всё, что жило в анаэробной среде стало окисляться и погибать.

1. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов (фтор, хлор) и благородных газов. Обычно, окисление кислородом переводит окисляемый элемент в высокую степень окисления.

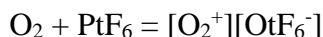
2. Окисляет металлы и неметаллы:



3. Окисляет органические и неорганические соединения:



4. Окисляется сильными окислителями:



Кислород образует парамагнитный биядерный электрон. Получение такого соединения навело на мысль, что такое соединение может окислить благородные газы, например, ксенон.

Если говорить об энергетической диаграмме молекулярных орбиталей кислорода, для того, чтобы обсудить особенности связи O-O.

Нормальное состояние — основное энергетическое состояние O₂. Две низшие орбитали происходят из s-орбиталей кислорода и 1σ_g — связывающая орбиталь, 1σ_u — разрыхляющая орбиталь. Затем, по энергии располагаются орбитали, которые возникают из атомных p-орбиталей: 2σ_g, 1π_u — связывающая орбиталь, 1π_g, 1σ_u — разрыхляющие орбитали. По сравнению с молекулярными орбиталями азота, наблюдается некоторая инверсия орбиталей. Нужно отметить, что второе отличие от диаграммы электронных орбиталей N₂ заключается в том, что на разрыхляющих орбиталях π-уровня, находятся 2 электрона. Эти 2 электрона имеют одинаковый спин,

что реализует первое правило Хунда (молекула стремится образовать максимальный спин). Так, молекула имеет триплетное состояние.

Возбужденное состояние молекулы так же возможно. Один из вариантов заключается в том, что на орбиталях $1\pi_g$ — находятся 2 электрона на разных орбиталях и имеют противоположные спины. Правило суммарного спина не выполняется, поэтому это состояние относится к возбужденным. Альтернативное возбужденное состояние — на $1\pi_g$ располагаются 2 электрона, которые имеют противоположный спин. Менее вырожденное состояние, так как имеются повышенные межэлектронные отталкивания, так как одна орбиталь размещает сразу 2 электрона.

Разница между нормальным и возбужденным состоянием составляет 92 кДж/моль, что говорит о том, что возбужденное состояние может быть реализовано в химических реакциях. Например:

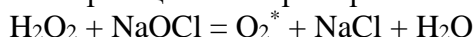
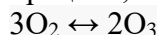


Рисунок 16.1. Электронная диаграмма молекулярного кислорода

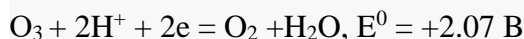
Свойства элементов. Свойства озона

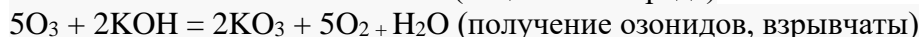
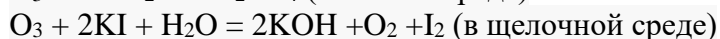
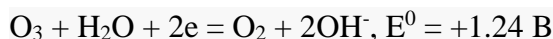
Озон (O_3) — газ голубого цвета, при нормальных условиях, с сильным запахом, диамагнитен. Температура плавления = -192.7°C , температура кипения = -119°C . Отличия температур плавления и кипения от O_2 связано с большим молекулярным весом молекулы. $d = 128$ пм, угол между атомами = 116.5° .

Озон получают при действии тихого электрического разряда на O_2 . Данная реакция термодинамически не выгодна, но при определенных равновесных концентрациях, можно получить выход O_3 около 10%, $\Delta H_{298}^0 = +142.7$ кДж/моль:



Главное свойства озона — он сильнейший окислитель:





Свойства элементов. Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды O^{2-} , все элементы кроме Ng и F. Соединения кислорода с фтором — фториды. Ксенон взаимодействует с кислород по механизму не прямой реакции;
2. Пероксиды O_2^{2-} , супероксиды O_2^- , только самые активные металлы;
3. Озониды O_3^- , только K, Rb, Cs.

Все металлы образуют оксиды.

Типы оксидов:

1. Оксиды активных металлов:
 M_2O (щелочные), MO (щелочноземельные), M_2O_3 (редкоземельные). Для них характерны высокие координационные числа, ионная связь, реагируют с водой.
2. Оксиды p- и d-элементов в низких степенях окисления (от +1 до +3, иногда +4), представляют собой ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде.
3. Оксиды p- и d-элементов в высоких степенях окисления, представляют собой молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот.

Свойства элементов. Аллотропия серы, селена и теллура

Сера образует циклические структуры от S_6 до S_{12} (только четные значения), а также S_{18} , S_{20} . $D(\text{S-S}) = 205\text{--}207$ пм.

Сера может быть молекулярной и псевдомолекулярной (полимерной).

Например, форма молекулы S_8 имеет тривиальное название «корона серы», из-за формы. Различие упаковки видно только при применении кристаллографических операций, например, при использовании программ, учитывающих симметрию серы.

На фазовой диаграмме серы (рисунок 20.2), существуют две термодинамически стабильные модификации — ромбические и моноклинные. Если не учитывать пунктирные линии, которые характеризуют метастабильные состояния, то существуют три тройные точки (А, В, С), которые характеризуются присутствием в т.А двух твердых и пара, т.В — двух твердых жидкости, в т.С — двух твердых и моноклинной серы. То есть, на равновесной диаграмме, ромбическая модификация не может находиться в равновесных состояниях с паром и жидкостью.

На самом деле, в реальных условиях, не пользуются только термодинамическими условиями. Дело в том, что если серу нагревать в псевдоравновесных условиях, то она при нормальном давлении и 120°C сплавится и перейдет в светлую желтую жидкость. Если процесс происходит не равновесно, то процесс может пройти неупорядоченно, в результате чего образуются структуры, придающие жидкости вязкость.

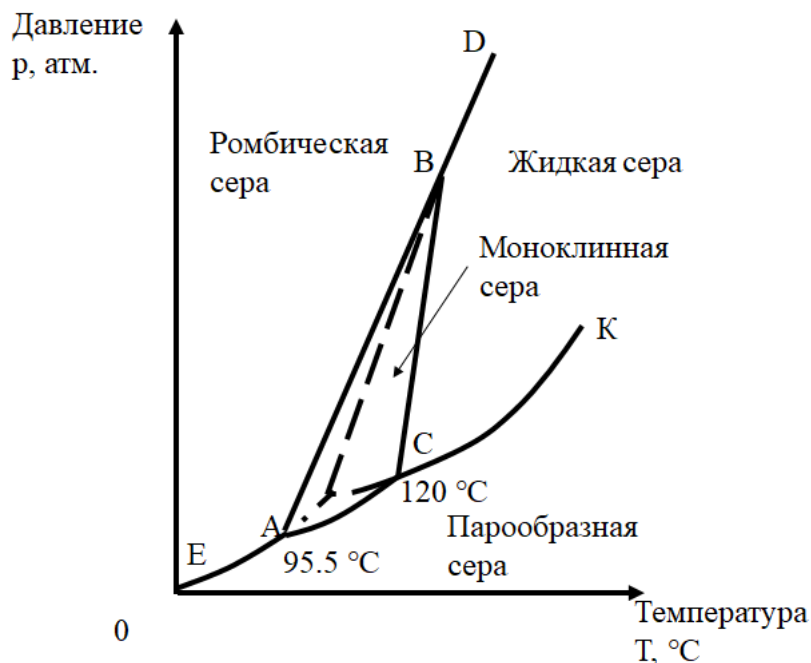


Рисунок 20.2. Фазовая диаграмма серы.

Селен имеет 6 полиморфных модификаций, 3 из них красные — разные упаковки Se, аморфная — разупорядоченная форма Se. Черная имеет циклы большого размера, серая (стабильная форма) имеет цепи ^1Se .

Теллур — имеет только серую форму ^1Te с катенацией вместо π -связи.

Свойства элементов. Свойства серы, селена и теллура

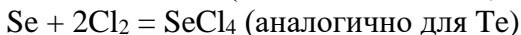
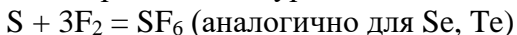
Сера способна гореть на воздухе. При этом, закаливание происходит в воде, что связано с их свойствами отсутствия растворимости в воде. Из CS_2 можно перекристаллизовать серу с образованием желтого порошка. Реакционная способность в ряде $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ падает, поэтому теллур, способен реагировать только с кислородом и галогенами. Электродные потенциалы при переходе $0 \rightarrow -2$ отрицательны, что значит, что при степени окисления -2 являются окислителями, а в степени окисления 0 . Восстановительная способность теллуридов больше, чем у сульфидов.

Таблица 20.3. Свойства серы, селена и теллура

	S	Se	Te
Отношение к O_2	Горит $\rightarrow \text{SO}_2$	Горит $\rightarrow \text{SeO}_2$	Горит $\rightarrow \text{TeO}_2$
Отношение к H_2O	Не растворяются и не реагируют при нормальных условиях		
Растворимость в	В C_6H_6 CS_2	Не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	Кроме Ng, I_2 , N_2 , Se	Кроме Ng, I_2 , N_2 , S, C	Только O_2 и галогены
Взаимодействие с металлами	Реагируют с большинством металлов		
$E^0(\text{Э}^0/\text{Э}^{2-})$, В	-0.48	-0.92	-1.14

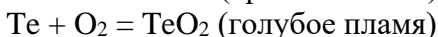
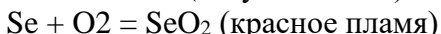
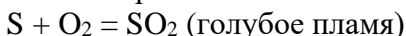
1. Реакции с галогенами:

Только фтор способен перевести серу селен и теллур в состояние со степенью окисления +6. Легко прямым фторированием получить гексофториды соответствующих элементов. В случае теллура, достаточно даже такого окислителя, как йод, чтобы перевести теллур в соединение TeI_4 :

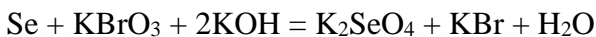
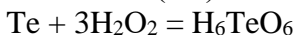
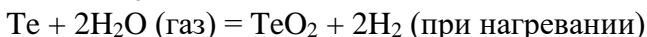


Если йод действует на серу, то ничего не образуется, что связано с особенностями электроотрицательностью элементов.

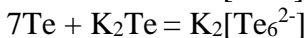
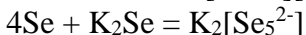
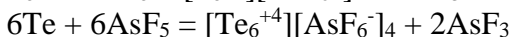
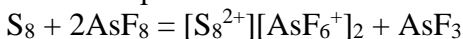
2. Горение:



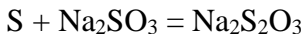
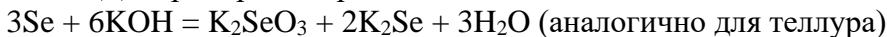
3. Окисление:



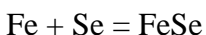
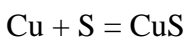
4. Образование поликатионов и полианионов:



5. Диспропорционирование:



6. Восстановление:



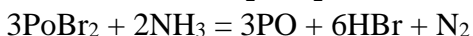
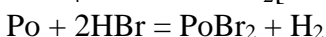
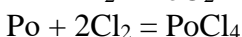
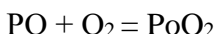
7. S, Se, Te образуют халькогениды. Халькогениды щелочных и щелочноземельных металлов — ионные соединения, остальные — ковалентные и металлические.

Свойства элементов. Свойства полония

Полоний — радиоактивный металл, температура плавления 527 К, температура кипения = 1235 К. Не имеет стабильных изотопов, изучен хуже халькогенов.

Наиболее устойчивый изотоп — ^{210}Po , имеет время полураспада 138 дней. Является альфа-эмиттером с мощностью излучения $N = 512 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{ч})$.

Основные степени окисления +2 и +4:



Полоний присутствует в природе потому, что присутствует в продуктах распада тория и урана. Поэтому, присутствует равновесная концентрация полония в земной коре. Полоний был открыт благодаря тому, что Мария Кюри исследовала урановые руды, которые можно было разделить на две группы. Так, одна из руд была более радиоактивна (в 500 раз), именно в этой руде был открыт полоний.

Лекция 21. Элементы 16 группы

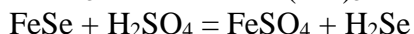
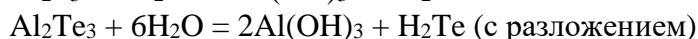
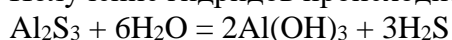
Химические соединения. Гидриды

Халькогены водорода родственны воде, но при этом проявляют совершенно другие свойства (таблица 21.1.). Водородные связи очень сильно изменяют физические свойства воды по сравнению с ожидаемыми. Ожидаемая экстраполяция привела бы к температуре кипения воды на уровне -60 — -70 °C, ассоциация молекул прочная из-за водородной связи, поэтому температура кипения и плавления высока. Благодаря комбинации ковалентных и межмолекулярных связей, молекула воды оказывается очень прочной. Величина ΔH^0_{298} говорит о том, что вода — термодинамически устойчивое соединение, а H_2S — менее устойчивое соединение. H_2Se и H_2Te с термодинамической точки зрения существовать не должны, однако, их можно синтезировать. Длина связи отражает особенности перехода радиусов по ряду кислород-сера-селен-теллур. Угол в молекуле воды соответствует sp^3 гибридизации, в остальных гидридах связь между атомами осуществляется за счет перекрытия р-орбиталей халькогена и водорода. Растворы увеличивают кислотные свойства от H_2S к H_2Te , что связано с тем, что чем больше радиус халькогена, тем слабее связь водород-халькоген. Разрыв этой связи в воде — это и есть диссоциация по водному типу.

Таблица 21.1 Свойства гидридов

Элемент	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Т. кипения (°C)	100	-60.3	-41.3	-4.0
Т. плавления (°C)	0	-85.5	-65.7	-51.0
ΔH^0_{298} дисс. кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
$d(H-E)$, пм	96	134	146	169
Угол($E-H-E$)	104.5	92	91	90
pK_{a1}	14	7.05	4.0	3.0
pK_{a2}	-	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	Растворитель	Легко окисляется	Горит на воздухе	Разлагается при 0 °C

Получение гидридов происходит из соответствующих сульфидов:

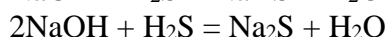
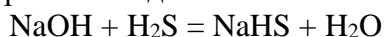


1. Образование солей:

Реакции с d-металлами различны:

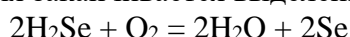


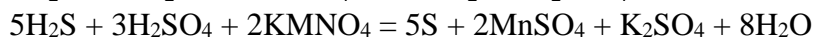
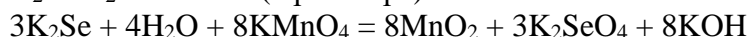
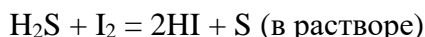
Пропускание сероводорода через раствор $NaOH$ приводит к образованию растворимых соединений:



2. Окисление:

В щелочной среде халькогениды имеют степень окисления +6, в кислой среде реакция заканчивается выделением свободного халькогена.





3. Другие гидриды: H_2O , H_2O_2 , H_2Se , H_2Te

Для серы известны более сложные соединения, которые являются полисульфидными кислотами: H_2S , $\text{H}_2\text{S}_2 \dots \text{H}_2\text{S}_8$

Химические соединения. Галогениды серы, селена и теллура

Хлор недостаточно электроотрицателен для того, чтобы перевести все халькогениды в высшую степень окисления. SCl_4 в действительности получить сложно, самый доступный для получения в доступных условиях хлорид серы — SCl_2 . Наиболее типичное соединение имеет формулу S_2Cl_2 .

Таблица 21.2. Галогениды серы, селена и теллура

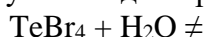
	S	Se	Te
F	S_2F_2 SF_2 SF_4 S_2F_{10} SF_6	Se_2F_2 SeF_2 SeF_4 SeF_6	 TeF_4 TeF_6
Cl	S_3Cl_2 S_2Cl_2 SCl_4	Se_2Cl_2 SeCl_2 SeCl_4	Te_3Cl_2 TeCl_4
Br	S_2Br_2	Se_2Br_2 SeBr_4	TeBr TeBr_2 TeBr_4
I			Te_2I TeI TeI_4

Галогениды S, Se — жидкости и газы, кроме твердого SeCl_4 . Гигроскопичны, кроме твердого SF_6 .



$\text{SF}_6 + 6\text{HI} = 6\text{HF} + 3\text{I}_2 + \text{S}$ — исключение из правила гидролиза элемент. SF_6 — гипервалентное соединение, что необычно, учитывая, что для образования 6 связей не хватает валентных электронов и валентных орбиталей. Так, кратность связи меньше 1, но соединение устойчиво. Скорее всего, это обусловлено геометрией молекулы, когда фтор не подпускает к сере никакие вещества, которые бы могли вызвать окислительно-восстановительную реакцию. Для того, чтобы заставить вступить SF_6 в реакцию, необходимо провести очень сильное Протонирование с самыми сильными кислотами. Так, HI разрушает химические связи SF_6 .

Галогениды теллура — твердые вещества, кроме TeF_6 . Бромиды и иодиды не реагируют с водой при нормальных условиях:



Химические соединения. Оксиды серы, селена и теллура

S, Se, Te образуют оксиды EO_2 и EO_3 . Так же известны S_6O , S_2O , SO , S_2O_5 .

SO₂: температура плавления = -75.5 °C, температура кипения = -10.0 °C, растворим в воде, образуя обратимое соединение H₂SO₃

SO₃: температура плавления = 16.9 °C, температура кипения = 44.8 °C, реагирует с водой, образуя H₂SO₄

SeO₂: температура сублимации = 315 °C, хорошо растворим образуя H₂SeO₃

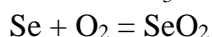
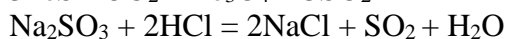
SeO₃: температура плавления = 118.5 °C, реагирует с водой с образованием H₂SeO₄

TeO₂: температура сублимации = 450 °C, плохо растворим в воде. Образуется комплекс в воде: TeO₂ · H₂O

TeO₃: разлагается в твердой фазе, не растворим

SO₂, SeO₂, TeO₂ — не изоморфные друг другу твердые вещества. SO₂ обладает sp³-гибридизацией. Координационное число SeO₂ — 3, TeO₂ — 4, являются полимерными соединениями.

Получение:

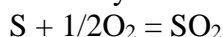


Растворимость в щелочах:



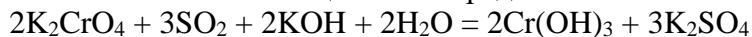
Свойства SO₂:

1. Получение в промышленности (горение):

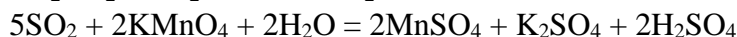
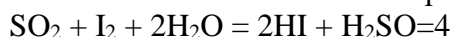


2. Растворимость: 40 л. SO₂ в 1 л воды

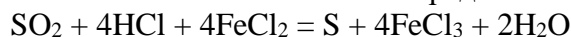
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

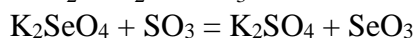
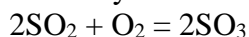


5. Слабый окислитель в кислой среде:



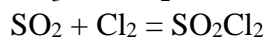
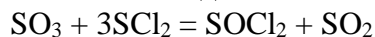
Триоксиды серы, селена и теллура:

1. Получение:



2. SeO₃, TeO₃ неустойчивы при нагревании

3. Оксогалогениды:



Химические соединения. Кислородные кислоты серы, селена и теллура

H₂SO₃: сернистая, устойчива только в растворе;

H₂SO₄: серная, вязкая жидкость, растворяет SO₃;

H₂SeO₃: селенистая, гигроскопические белые кристаллы;

H₂SeO₄: селеновая, жидкость, температура плавления = -57 °C;

H_2TeO_3 : теллуристая, белые кристаллы, плохо растворимы;
 H_6TeO_6 : ортотеллуровая, белые кристаллы, растворяется при нагревании.

Химические соединения. Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

1. Получение:

$\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ (аналогично для S), хорошо растворимы в воде

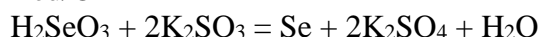
$3\text{Te} + 4\text{HNO}_3$ (конц.) $+ \text{H}_2\text{O} = 3\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$, сам TeO_2 плохо растворим в воде

2. Диссоциация:

$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ (аналогично для серы и теллура)

$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

3. Red/Ох свойства:



Химические соединения. Кислородные кислоты S, Se, Te (VI)

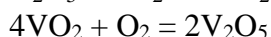
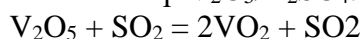
Получение H_2SO_4 :

1. Контактный процесс:



При низких температурах мала скорость реакции. При высоких температурах, равновесие сдвигается влево.

Катализатор $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{SO}_4$:



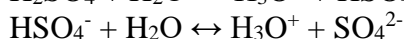
2. Растворение SO_3 : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

Получение олеума: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

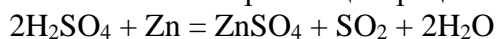
Разбавление олеума: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Свойства H_2SO_4 :

1. Сильная кислота:

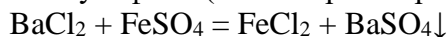


2. Окислитель при концентрации более 70%:



Термодинамически првильный процесс: $E^0(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$

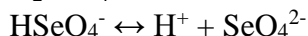
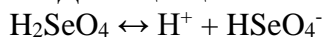
3. Сульфаты (обычно растворимы в воде):



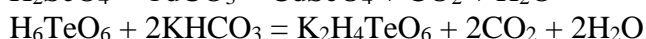
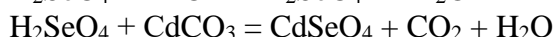
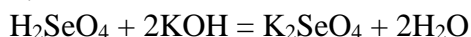
K_2SO_4 , температура плавления 1342 К, температура кипения 1962 К.

Кислородные кислоты Se, Te (VI):

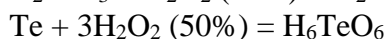
1. Диссоциация:



2. Свойства:



3. Получение:



В ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3$, наблюдается ослабление π -связи Э-О, уменьшение сил кислот. У атома халькогена имеется одна двойная связь с кислородом и две одинарные связи с кислородом ОН-группы. Электронная плотность смещается по кратной связи в сторону кислорода, тем самым происходит компенсация на центральных группах, что приводит к разрыву связи между Н.

У кислот $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ наблюдается увеличение числа связей Э=О, увеличение силы кислот.

У теллура из-за формы нет такого кислород, по которому электронная плотность будет смещаться от теллура, поэтому в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$, происходит ослабление π -связи Э-О, уменьшение числа связей Э=О. Уменьшение силы кислот.

H_2SO_3 не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе.

Химические соединения. Кислородные кислоты со связью S-S

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$: тиосераная кислота, образует тиосульфат, $\text{pK}_{a1} = 0.6$, $\text{pK}_{a2} = 1.74$;

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$: дитионистая кислота, образует дитионит, $\text{pK}_{a1} = 0.35$, $\text{pK}_{a2} = 2.45$;

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$: дитионовая кислота, образует дитионат, $\text{pK}_{a1} = 0.12$;

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$: тритионовая кислота, образует тритионат;

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$: тетратионовая кислота, образует тетратионат;

$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$: ($x = 5 \dots 20$), политионовые кислоты, образуют политионаты.

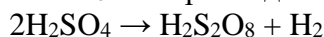
Получение и свойства тиокислот:

1. $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$
2. $\text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$
3. $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnS}_2 + \text{O}_6$

Химические соединения. Пероксокислоты серы

H_2SO_5 — кислота Каро, окислитель

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — пероксидосерная кислота, сильный окислитель



Химические соединения. Галогенокислоты серы

HSO_3F — фторсульфоная, очень сильная кислота

HSO_3Cl — хлорсульфоная, очень сильная кислота

Кислоты имеют один кислород, связанный двойной связью, замещенный на галоген, поэтому, электронная плотность оттягивается при помощи галогена.

Лекция 22. Элементы 17 группы

Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов. Кислородные кислоты галогенов

Название галогены, означает — то, что рождает соль. Галогены — семейство активных неметаллов, которые имеют одну вакансию до заполнения, чтобы получить полностью заполненную оболочку и перейти к полностью инертным газам. Это одни из самых активных неметаллов. Все эти элементы очень отличаются друг от друга, исходя из электронной конфигурации.

Элементарный фтор очень агрессивен и входит в состав скелета.

Йод отвечает за функционирование щитовидной железы, многих биохимических процессов. Йод включен в состав многих важных ферментов, используется в медицинских целях в качестве йодидов (важная специфика йода).

Бром менее нужен организму человека. Обладает успокоительным эффектом.

Хлор является ядом.

Особенностью конфигурации галогенов (таблица 23.1) является полностью заполненная d-оболочка, а значит, у них будет сильное экранирование относительно ядра. Фтор очень маленький, не координирует вокруг себя электроны. Хлор и бром очень похожи, очень легко поляризуемый ион. Фтор и йод сильно отличающиеся галогены. Состояния с оторванными электронами более 1, затруднительно для фтора и вероятен для хлора, брома и йода. При этом, велик вклад образующейся ковалентной связи между дополнительными центральными атомами. Степень окисления фтора +1 — экзотический случай. У хлора крайне широкий диапазон степеней окисления. Для брома е очень характерны степени окисления +4 и +6, при С.О. +7, бром является сильным окислителем.

Таблица 22.1. Конфигурация элементов

Элемент	F	Cl	Br	I
Атомный номер	9	17	35	53
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
I_1 (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I_2 (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
I_7 (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
A_0 (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
χ^p	4.0	3.2	3.0	2.7
χ^{AR}	4.10	2.83	2.48	2.21
CO	-1, 0	-1, 0, 1, 3, (4), 5, (6), 7	-1, 0, 1, 3, 5, (7)	-1, 0, (1), 3, 5, 7

I — потенциал ионизации, χ — электроотрицательности.

Все галогены образуют однозарядные анионы — характерная форма существования. Электроотрицательность фтора самая высокая. Для фтора характерен легкий разрыв молекулы на атомы. Его ковалентные связи в молекулах (например, тефлон) очень прочные. С точки зрения ионной решетки это очень жесткий анион, который образует прочную связь. Фтор о совокупности является очень активным элементов. Даже вода горит во фторе.

Таблица 22.2 Молекулярные галогены

Элемент	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Т. кипения (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т. плавления (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	-
Внешний вид при нормальных условиях	Бледно-желтый газ	Желто-зеленый газ	Бурая жидкость	Черные кристаллы (с металлическим блеском)
ΔH ⁰ дисс. кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
E ⁰ (X ₂ /X), В	2.869	1.358	1.065	0.535

Фтор всегда газ, хлор под давлением можно преобразовать в жидкость, бром хранится под водой из-за резкого запаха, йод всегда кристаллический, в обычных условиях (без давления) сублимирует. Йод может плавиться при повышенном давлении. Йод не обладает электронной проводимостью, а внешний вид всех галогенов обусловлен разрыхленностью орбиталей. Окраска галогенов обусловлена разницей в уровнях разрыхляющих орбиталей.

Особенности фтора связаны с тем, что у него малая энергия связи из-за взаимного отталкивания электронных пар. Малая энергия связей исчезает при взаимодействии фтора с другими элементами — он образует более прочные связи, чем все остальные галогены. Чем меньше энергия диссоциация, тем проще галоген реагирует со всеми остальными элементами.

Металлический блеск йода обусловлен его широким спектром поглощения.

В твердой фазе, кристаллическая решетка галогенов держится за счет сил Ван-дер-Ваальса, поэтому молекулярную решётку легко разрушить.

Химические свойства галогенов

Галогены — сильные окислители. Фтор, как самый сильный окислитель с другими галогенами не реагирует. Йод может взаимодействовать с оксидами. Взаимодействие с водой самое простое у фтора — он вытесняет кислород из воды. У хлора и брома будет происходить диспропорционирование, а йод растворяется в воде с приобретением бурой окраски. Бурая окраска йода возникает из-за передачи электронных пар растворителя йоду. Фиолетовый цвет йода в растворе — его естественный оттенок. Реакция водорода с фтором — цепная реакция, которая протекает моментально со взрывом. С металлами фтор и хлор реагируют бурно. Фтор и хлор реагируют почти со всеми с неметаллами. Хлор напрямую не реагирует с хлором, реакция протекает как побочная (более подробно — таблица 23.2).

Таблица 22.3. Химические свойства галогенов

Элемент	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Окислители	→Ослабление окислительных свойств →			
Взаимодействия с водой	H ⁺ + F + [O]	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
Реакция с H ₂	Взрыв при 20K = HF	Очень бурно = HCl	Бурно = HBr	Обратимо ↔ HI
Взаимодействия	бурное	бурное	спокойное	Не в се

с металлами				реагируют
Взаимодействия с неметаллами	Кроме He, Ne, Ar, O ₂	Кроме N ₂ , C, O ₂ , Ng	Только халькогены P, As, H ₂	Только галогены P, As, H ₂
Реакции с окислителями	-	F ₂	F ₂ , Cl ₂	HNO ₃ (б/в)

Реакции галогенов

Многие металлы сгорают в галогенах (сурьма, цирконий). Взаимодействие олова с йодом происходит при высоких температурах. Реакции галогенов бывают следующих типов:

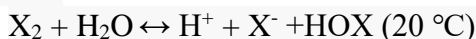
- Цепная реакция:
 $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$
- Инициация (разрыв связи):
 $\text{Br}_2 \leftrightarrow 2\text{Br}^*$
- Развитие:
 $\text{Br}^* + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}^*$
 $\text{H}^* + \text{Br}_2 = \text{HBr}^* + \text{Br}^*$
 $\text{HBr} + \text{H}^* = \text{Br}^* + \text{H}_2$
- Рекомбинация:
 $2\text{Br}^* = \text{Br}_2$
 $2\text{H}^* = \text{H}_2$

Способы взаимодействия водорода с галогеном могут включать в себя как цепную, так и обратимую реакцию. Скорее всего, в цепной реакции у брома и хлора образуется кислота.

Взаимодействие фтора с водой протекает как:



Взаимодействие с водой хлора брома и йода протекает с образованием разных процессов:



$$K = 4.2 \cdot 10^{-4}, \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 7.2 \cdot 10^{-9}, \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 2.0 \cdot 10^{-13}, \text{X} = \text{I}$$



$$K = 7.5 \cdot 10^{15}, \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 2 \cdot 10^3, \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 30, \text{X} = \text{I}$$

Для X = Br, I:



Всегда присутствуют следы взаимодействия с водой за счет стабилизации диполей воды и анионов галогенов.

Получение галогенов

Фтор нельзя ничем вытеснить, так как он сам всё вытесняет, поэтому, его получают электролизом HF в расплаве KHF₂ или разложением высших фторидов:



Однако, одной из особенностей фтора является получение бифторидов (соединения типа KFH_2). KFH_2 хороший растворитель для мытья химической посуды, сам HF при мытье посуды будет вытеснять SiO_2 , что приведет к образованию шероховатой структуры. Бифториды достаточно легкоплавки, их можно разлагать электролизом с образованием элементарного фтора.

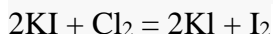
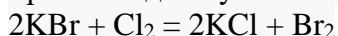
Хлор получают окислением HCl (в лаборатории):



В щелочном производстве электролизом (в промышленности):



Бром и йод получают вытеснением хлором из солей:



Фтор используется для получения UF_6 с получением обогащённых изотопов U^{235} . В химическом синтезе фтор применяется для получения тефлона (перфторполимер). Тефлон называют органическим золотом, так как он с трудом взаимодействует с другими веществами и обладает высокой температурой плавления, что нехарактерно для полимеров (200°C).

Хлор используется в органическом синтезе, получении полимеров, поливинилхлорида (ПВХ), пластика. Дезинфекция воды. Получение различных галогенидов в химической промышленности переработка руд.

Бром используется в органическом синтезе, при проявлении чёрно-белых фотографий, в фармацевтике применяется для изготовления успокаивающих препаратов. Входит в состав валосердина и валокардина — воздействуя на нервную систему.

Йод используют в промышленности, в деревообработке, в процессах, переработки целлюлозы. Йодометрия. Пищевые добавки (йодированная соль).

Особенности Астата

Астат имеет порядковый номер 85, не имеет стабильных изотопов. Почти не встречается в природе, мало изучен химически. Наиболее стабильный изотоп ^{210}At , $t_{1/2} = 8$ часов, 6 минут.

Астат менее летуч, чем I_2 . Астат окисляется с помощью $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ или Br_2 . Химические свойства астата похожи на свойства йода, но данный элемент не имеет практического применения.

Соединения галогенов. Галогеноводороды

Из производных галогенов, большую роль играют галогеноводородные соединения. Эти соединения являются сильными кислотами. Обычно, растворимость газов в воде низкая, однако, в случае с галогенами, из-за их высокой полярности, они сами встраиваются в сетку воды. Такие молекулы могут диссоциировать в воде. Анион образует вокруг себя шубой из молекул вод, а протон образует ион гидроксония, который так же покрыт молекулами воды. Все кислоты кроме HF — сильные.

Таблица 22.4. Галогеноводороды

Галогеноводород	HF	HCl	HBr	HI
Т. плавления	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0

(°C)				
Т. кипения (°C)	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E, кДж/моль	570	432	386	298
μ, D (дип. моменты)	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде n НХ в 1n H ₂ O	-	450	600	425
pKa (сила кислот)	2.95	-9	-11.2	-12.4

Свойства кислот галогенводородов:

1. Сильные кислоты;
2. Восстановители (кроме HF);
3. Образование азеотропных смесей с водой (состав жидкой и газовой фазы совпадает).

Поэтому всегда надо учитывать, какие ещё элементы присутствуют в системе. При работе с царской водкой, которая содержит соляную кислоту, образуются нитрозиды и выделение хлора. Поэтому, практика показывает, что золото лучше всего растворять старой соляной кислотой, где уже произошло восстановление HCl до Cl₂ кислородом воздуха с образованием золотой кислоты. Золото так же реагирует с HI из-за образования комплексных анионов, что было установлено в процессе создания новых солнечных батарей.

С любыми соединениями фтора необходимо работать в перчатках.

4. Особые свойства HF:
 - 4.1. Водородная связь — высокие температуры плавления и кипения;
 - 4.2. Реакция с SiO₂;
 - 4.3. Жидкий HF — растворитель.

Галогенводородные кислоты получают путем сжигания водорода галогеном (бурное протекание с большим количеством побочных продуктов). В лаборатории и промышленности не используется прямое получение смешиванием галогенов с водородом. Для их получения используют соли за счет вытеснения более летучих галогенводородов из их солей.

Соединения галогенов. Галогениды металлов

Все металлы образуют галогениды. Классификация галогенидов происходит на основе особенности их строения:

1. Ионные галогениды щелочные, щелочноземельные металлы;
2. Ковалентные галогениды (d-металлы в низших степенях окисления, p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность);
3. Молекулярные галогениды (электроотрицательные p-, d-металлы в высших степенях окисления).

Полианионы образуют только йод и бром, редко хлор.

При растворении йода в воде, увеличить его растворимость можно добавлением KI, для того чтобы стабилизировать полярность среды. В полианионах наиболее стабильными являются соединения размером, не превышающие I³⁻.

Соединения галогенов. Межгалогенные соединения

Галогены способны взаимодействовать между собой образуя межгалогенные соединения (МГС). В МГС более электроотрицательный галоген принимает степень окисления -1, а менее электроотрицательный — степень окисления +n.

Примеры МГС: ClF , BrF_3 , IBr , IF_5

В МГС:

- F всегда имеет С.О. -1;
- Наибольшая С.О. достигается в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$;
- Наибольшая С.О. Cl, Br, I достигается в комбинации с F;
- Строение описывается на основе метода Гиллесли.

МГС представляют собой газ, жидкость и твердое вещество с разными температурами плавления. IF_7 — очень химически активный бесцветный газ. Его особенность заключается в том, что у обоих ионов достигнута высшая степень окисления.

Свойства МГС:

1. Взаимодействие с водой (гидролиз и диспропорционирование);
2. Образование солей;
3. Галогенирование;
4. Автоионизация (если жидкие, могут рассматриваться как растворители).

Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов. Оксиды

Очень большой класс, характерный для галогенов. Формирующиеся оксиды галогена широко применяются в промышленности.

Оксиды фтора → фториды кислорода (проблема с классификацией из-за высокой электроотрицательности фтора)

OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_2 (разлагаются ниже 0 °C)

Таблица 22.5 Оксиды Cl, Br, I

Степень окисления	Cl	Br	I
+1	Cl_2O	Br_2O	
+2			
+3	Cl_2O_3	Br_2O_3	
+4	ClO_2	BrO_2	
+5		Br_2O_3	I_2O_4
+6	Cl_2O_4		I_2O_5
+7	Cl_2O_7		I_2O_6

Оксиды галогенов получают побочным путем. Ни один из галогенов не получается в ходе прямого синтеза смешиванием кислорода и галогена (если не рассматривать плазму). Получение галогенов происходит через соли.

Cl_2O — газ, Cl_2O_6 и Cl_2O_7 — бесцветные взрывчатые жидкости. При их разложении образуется множество побочных продуктов. ClO_2 — парамагнитная молекула. Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали, поэтому нет димеризации. Такую молекулу можно считать молекулой-радикалом.

Пентаоксид йода обладает достаточно сложной структурой, но на самом деле, в этой структуре находятся молекулы воды и электроны, которые бегают по этой

структуре. Запись I_2O_5 — формальная. Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но реакция обратима. Разлагается при 350 °С.

Лекция 23. Элементы 17 группы

Соединения галогенов. Кислородные соединения галогенов. Кислородные кислоты галогенов

У всех кислородных кислот галогенов не наблюдается общих свойств, так как на них действует комплекс факторов (строение соединений, разные варианты реакций, связанные с распадом).

Фторноватистая кислота сильно отличается от остального ряда кислородсодержащих кислот. Степень окисления галогена -1 (так как фтор более электроотрицателен, чем кислород). У остальных галогенов есть стабильные кислоты со степенями окисления +1, +3, +5, +7. Самой сильной кислотой является HOCl_4 (таблица 23.1), соли данной кислоты называются перхлораты. По своей силе она выше в растворах, чем HI . Она не является восстанавливающей и не является окислителем. Ион ClO_4^- иногда любит приклеиваться к центральным ионам. Все эти три качества делают её удобным при химическом синтезе. Единственным минусом является то, что соли с крупным катионом сложнорастворимы.

HOCl_3 и HOCl_2 — слабые кислоты.

HOI проявляет амфотерность, не понятно, какие свойства проявляет больше — свойства щелочи или кислоты.

Таблица 23.1. Общие сведения кислородных кислот галогенов

Степень окисления	F	Cl	Br	I
-1	HOF (фторноватистая кислота)			
+1		HOCl_3 $\text{pK}_a = 4.53$ (хлорноватистая кислота) гипохлориты	HOBr $\text{pK}_a = 8.69$ гипобромиты	HOI $\text{pK}_a = 10.64$ $\text{pK}_b = 10.1$
+3		HOCl_2 $\text{pK}_a = 2$ (хлористая кислота) хлориты		
+5		HOCl_3 $\text{pK}_a = 2$ (хлорноватая кислота) хлораты	HBrO_3 $\text{pK}_a = 0.7$ броматы	HOI_3 $\text{pK}_a = 0.8$
+7		HOCl_4 $\text{pK}_a = 2$ (хлорная кислота) перхлораты	(HBrO_4) $\text{pK}_a = ?$ перброматы	H_2IO_4 $\text{pK}_a = 3.3$ ортоидная кислота

Хлораты и перхлораты выступают реагентами в окислительных смесях, используются в спичках, фейерверках. Обладают антисептическим и фунгицидным свойством.

Гипохлорит кальция удобен для избавления от органики (так же в могильниках), которые являются сильным окислителем, которые так же содержат получаемую при гидролизе щелочь.

Для разрушения природных красителей (например, при получении бумаги) используют хлор или гипохлорит. KClO_3 так же является хорошим отбеливателем. Отбеливание проходит только в смоченном состоянии. Получающаяся смесь очень взрывоопасна.

Соединения галогенов

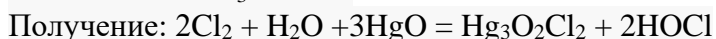
Химические превращения, характерные для соединений кислородных кислот галогенов:

1. HOX существуют только в растворах:

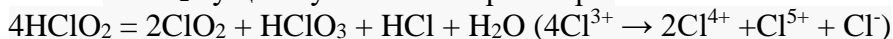
Амфотерность:



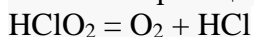
Диспропорционирование:



2. HClO_2 существует только в растворе:



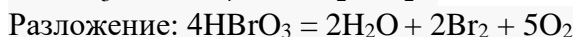
Побочные реакции (могут идти параллельно):



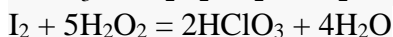
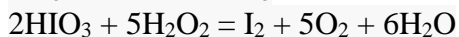
Получение (лабораторный способ): $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HClO}_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow$
(протоны переходят к выделяемой кислоте)

При выделении кислот важно учитывать температуру, при которой происходит выделение.

3. HClO_3 , HBrO_3 существуют только в растворе. HIO_3 — бесцветные кристаллы, имеет сложное строение:

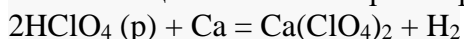


Получение:



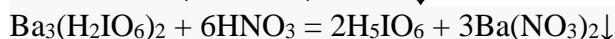
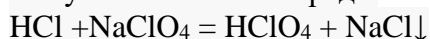
4. HClO_4 — бесцветная жидкость, окислитель только в концентрированных растворах, HBrO_4 — неустойчива даже в разбавленных растворах, H_5IO_6 — бесцветные кристаллы, имеет возможность образовывать большое количество водородных связей с возможностью включения молекулы внутри (образование кристаллогидрата воды с перемещающимся внутри протоном — протонный проводник):

Не 5-замещенных солей в растворе:





Получение в кислой среде:



Кислородные соединения галогенов

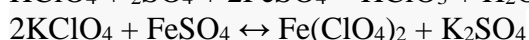
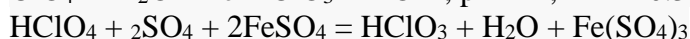
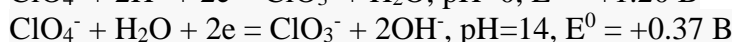
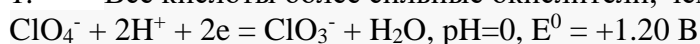
В ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$, основной процесс — смещение электронной плотности по кратной связи $\text{Cl}=\text{O}$ и ослабление связи $\text{O}-\text{H}$, поэтому возможно отщепление протона (процесс диссоциации). Увеличение количества кислорода приводит к увлечению силы и устойчивости кислот, что скорее всего связано с тем, что кислород пытается перетягивать на себя электронную плотность с большого центрального атома.

В ряду кислот с разными галогенами $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3$, происходит увеличение длины связи $\text{X}-\text{O}$, уменьшение прочности связи $\text{X}-\text{O}$, уменьшение силы кислот. Между галогеном и кислородом происходят изменения из-за изменения размера центрального атома. Отсутствует сильное смещение электронной плотности с центрального атома на кислород.

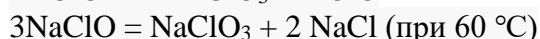
Для $\text{pH}=1$ и $\text{pH}=14$, сильно отличается red/ox потенциал, но с одинаковой динамикой — увеличение степени окисления.

Red/Ox способность кислот и оснований:

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



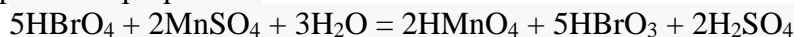
2. При $\text{pH}=0$, X^+ и Cl^{3+} склонны к диспропорционированию при $\text{pH}=14$ диспропорционируют X_2 . Самая устойчивая степень окисления +5



Происходит диспропорционирование галогена с образованием другой степени окисления галогена. На холоде образуются гипохлориты.

3. В ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ происходит увеличение экранирования хлора из-за увеличения количества кратных связей, увеличение вклада π -связи, увеличение устойчивости кислот, уменьшение окислительной активности. Только HClO_4 существует в чистом виде и не является окислителем в разбавленном водном растворе.

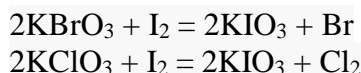
4. В степенях окисления +7 производные брома самые сильные окислители и при $\text{pH}=0$ и при $\text{pH}=14$:



$\text{HClO}_4 + \text{HCl} \neq$ (меньшая окислительная способность не позволит протекать реакции)

$r(\text{Br}) > r(\text{Cl})$, поэтому уменьшается экранирование для степеней окисления +4 и +6

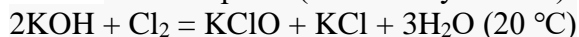
5. В степени окисления +5, окислительная способность меняется по ряду $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$:



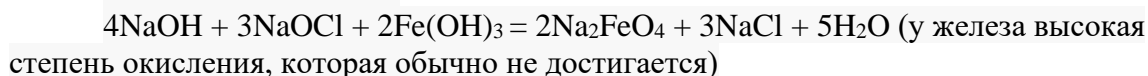
В периоде $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$ происходит увеличение связей элемент=O, ослабление связи O-H, увеличение силы кислот (по первой ступени диссоциации), увеличение степени окисления при одинаковом строении, усиление окислительной способности. H_2SO_4 любит отбирать воду.

Соли кислородных кислот Cl, Br, I

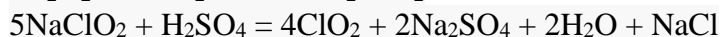
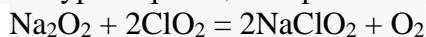
1. Гипохлориты (легко получаемые):



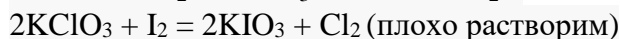
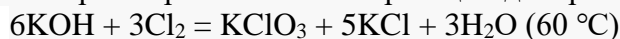
Сильные окислители:



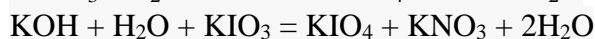
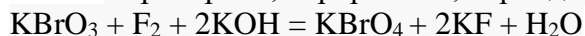
2. Хлориты (окислители, при реакциях может образовываться ClO_2 , который обладает бурной реакцией при взаимодействии с органикой):



3. Хлораты, броматы, иодаты (получаются при реакции галогенов с щелочами при нагревании за счет реакций диспропорционирования):



4. Перхлораты, перброматы, периодаты;

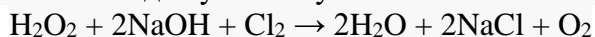


Различные изобретения, содержащие в себе галогены и их соединения

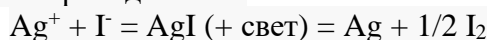
Для получения огня были придуманы «Шведские спички» Лундстрема (1855 г.): бертолетова соль, сера, пиролюзит (катализатор для бурной реакции бертолетовой соли), клей, парафин (для предотвращения моментального сжигания дерева). Дерево пропитано фосфатами и силикатами.

Протонные проводники — создание топливных элементов (используются галогены йода)

Создание лазеров (галогены йода) за счет химической накачки энергия испускается в виде пучка излучения. Схема химического кислород-йодного лазера:



«Умные осадки» — осаждение AgI и очки-хамелеоны, черно-белая фотография и ионная проводимость:



Создание солнечных батарей. Перовскитные солнечные ячейки — один из самых быстро развивающихся классов фотовольватических преобразователей. Их особенностями являются низкая стоимость, простота изготовления и возможность

адаптации уже существующих промышленных технологий. Однако они обладают низкой стабильностью

Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде двухатомных молекул. Изменение температуры плавления и температуры кипения указывают на Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между X_2
2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления;
3. Галогены — окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие степени окисления почти всех элементов;
4. Стабильность HX падает вниз по группе. Для HF характерны наиболее прочные водородные связи;
5. Легко образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи;
6. Кислородные соединения характерны для Cl, Br, I . Максимальная степень окисления равна +7. Окислительная способность X^{+7} изменяется по ряду $Br > Cl > I$;
7. Наиболее стабильны степени окисления -1 и +5. Особенность хлора — образование диоксида ClO_2 ;
8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе.

Лекция 24. Элементы 18 группы

Элементы 18-й группы. Их свойства.

18 группу элементов называют группой благородных или инертных газов. Согласно IUPAC, правильнее называть элементы 18 группы благородными, потому что некоторые из них вступают в химические реакции.

К 18 группе относятся 6 элементов: He (гелий), Ne (неон), Ar (аргон), Kr (криптон), Xe (ксенон), Rn (радон). В 18 группе нужно рассматривать все элементы, так как они все присутствуют в природе (в отличие от элементов других групп). Радон присутствует в не большом количестве, являясь побочным продуктом распада урана.

Свойства элементов 18 группы

Рассмотрим свойства благородных газов (таблица 24.1). Благородные газы обладают завершенной конфигурацией, которая у каждого элемента немного отличается от других. Самая простая у гелия, самая сложная — у радона. У неона, неизвестно, является ли последняя орбиталь валентной. У аргона известно соединение HArF , которое существует при температурах ниже 50 К, поэтому, вероятно его последняя орбиталь является валентной. Криптон образует определенный набор химических элементов. Ксенон — газ, из-за которого инертные газы перестали называться инертными. Он инертен в общехимическом понимании, но при этом образует огромное количество соединений. Активно реагирует со фтором. Химия радона могла бы быть очень разнообразна из-за большого количества электронов на последней орбитали, но на данный момент таких свидетельств нет. Дело в том, что радон радиоактивен, он альфа-эмиттер и способен производить разрушение своих собственных соединений в растворе за счет радиолиза.

Таблица 24.1. Свойства элементов 18 группы

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Электронная конфигурация	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус, пм	122	160	192	198	218	220
I_1 , эВ	24.6	21.56	15.75	14.02	12.13	10.75
I_2 , эВ	54.42	40.96	27.63	24.36	21.2	21.8
χ^{AR}	5/50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
С.О.	0	0	0	0, (2)	0, 2, 4, 6, 8	0, 2, (4), (6)

Наличие d и f –орбиталей приводит к тому, что радиусы увеличиваются не резко. Первые потенциалы ионизации гелия представляют собой большую величину (гелий почти не поддается ионизации). Потенциал ионизации аргона меньше потенциала ионизации фтора. Из этого факта, у ученых появились идеи, что инертные газы не столь инертны, раз могут вступать в химические реакции. Вероятно, энергетическое сопряжение будет способствовать взаимодействию фтора с аргоном. Потенциал ионизации криптона почти как у водорода. Потенциал ионизации ксенона и аргона ниже, чем у водорода, поэтому создать потенциал и создать степени окисления у этих двух элементов можно.

Электроотрицательность для благородных газов можно оценить только методом расчётов, но не экспериментально. Из расчетов следует, что гелий и неон имеют очень высокую электроотрицательность, а значит, ожидать соединения этих элементов с другими элементами невозможно. Электроотрицательность ксенона уступает фтору, кислороду, азоту и хлору. Соединения радона должны быть относительно стабильны, если будут образованы самыми электроотрицательными элементами.

Степень окисления для элементов 18 группы для ксенона и радона существует в любой четной кратности. Все известные соединения криптона разлагаются при комнатной температуре.

Таблица 24.2. Физические свойства благородных газов (Ng)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
T плавления, °C	-	-269	-189	-157	-112	-71
T кипения, °C	-269.94	-246	-185	-153	-108	-62
ΔH^0 , кДж/моль (энергия испарения при температуре кипения)	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
d, г/л (н.у.)	0.18	0.90	1.78	3.75	5.90	9.73
Растворимость в воде при н.у. (мл/кг H ₂ O)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

Температуры плавления Ne на 15 °C отличается от Ar-Rn, которые почти не отличаются. Это говорит о том, что благородный газ всегда хочет быть одноатомным. Если твёрдое вещество можно закристаллизовать и получить кристаллическую ячейку из одинаковых атомов, то при нагревании, будет очень маленький температурный и химический зазор, который требуется для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку и ближний порядок в жидкости, за которые отвечают Ван-дер-Ваальсовы силы. Поэтому, фактически получается, что есть температуры кипения и плавления, но температурный уровень для благородных газов составляет несколько градусов.

Теплоты испарения очень маленькие. Это говорит о том, что в твердых благородных газах идет разрушение только Ван-дер-Ваальсовых связей, и в них нет никаких ковалентных связей. Так, с увеличением атомной массы увеличивается прочность Ван-дер-Ваальсовых связей. Плотность газов и растворимость в воде невелика. Растворимость радона в воде из Ng самая сильная, поэтому, существуют так называемые, лечебные радоновые ванны. Альфа-эмиттеры радона в низких концентрациях безопасны, но такую воду пить нельзя.

Ng одноатомны в газовой и жидкой фазах, имеют кристаллическую решетку меди в твердой фазе. Каждый атом благородного газа представляет собой сферу, из-з большой симметричности распределения электронной плотности. Поэтому, в данном случае, кристаллическая решетка, это максимально лучший способ распределения таких шаров (максимально плотный и максимально симметричный).

Особенности гелия

Не демонстрирует особый тип поведения при высоких температурах (рисунок 24.1).

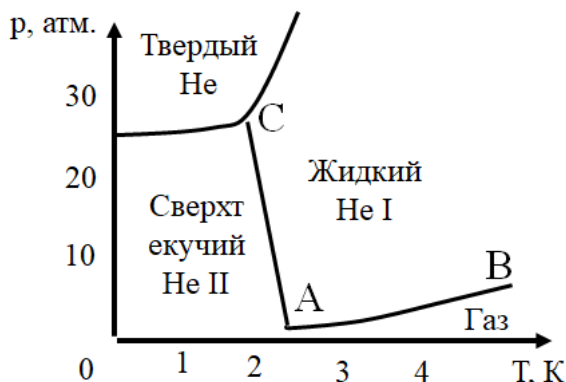


Рисунок 21.1. Диаграмма состояния He при низких температурах

В низких температурах содержатся две фазы гелия — He-1 (обычный жидкий гелий) и He-2 (сверхтекучий жидкий гелий). Существует твердая и газообразная фаза. Нет такой точки, где могли сосуществовать твердое состояние, жидкость и газ. Вместо этого существуют две другие тройные точки: A — газообразный гелий соседствует с двумя жидкостями, C — твердый гелий соседствует с двумя жидкостями. Такая система равновесия означает, что по линии AC происходит переход от жидкости, которая описывается классической физикой к жидкости, которая описывается квантовой механикой. Сверхтекучая жидкость, это жидкость, которая течет, не испытывая вязкостного трения, при её течении не тратится энергия в виде тепла.

В 1938 г. Капица открыл сверхтекучесть гелия. За это открытие было присуждено 2 нобелевские премии. За эксперимент, подтверждающий явление сверхтекучести и теории описания этой модели.

В последние годы нашли и другие жидкости, которые отличаются сверхтекучестью при низком давлении. Однако, особенность гелия, заключается в том, что его сверхтекучесть составляет 2.19K. Эта температура доступна для промышленности без дополнительных усилий.

Открытие благородных газов

Открытие благородных металлов связано с внимательностью ученых к экспериментам. Все началось с того, что Рэлей поставил перед собой задачу переопределить молекулярную массу всех элементов. В экспериментах получилось, что в двух экспериментах получилась систематически отличающаяся масса азота, полученного двумя способами. Химик Рамсэй (так же, встречается написание фамилии, как Рамсей, Рамзай и Рэмзи, англ. Sir William Ramsay) понял, что систематика ошибок не случайна. Они выделили газ, который не с чем не взаимодействовал и назвали его аргон. Аргону не нашли место в таблице Менделеева. Астрономы знали, что в спектре от Солнца, желтая полоса немного отличалась от остальных спектральных линий. Так, была создана нулевая группа элементов.

1. Аргон (ленивый, недеятельный), непрореагировавший остаток воздуха, Рамсэй, Рэлей, 1892;

2. Гелий (солнечный), анализ солнечного спектра, Локьер, 1894;
3. Криптон (скрытый, секретный), фракционирование воздуха, Рамсэй, 1898;
4. Неон (новый), спектральный анализ фракционированного воздуха, Рамсэй, 1898;
5. Ксенон (чужой, странный), спектральный анализ фракционированного воздуха, Рамсэй, 1898;
6. Радон (аналог радия), в продуктах распада радия, Резерфорд, Содди, 1901.

Распространение благородных газов

Гелия во Вселенной очень много, но его мало в земной коре. Выделяется в ходе альфа-распада, составляет малую часть атмосферы.

Аргон — 0.93% в атмосфере.

Неон, криптон, ксенон — следовые количества в атмосфере.

Радон — в продуктах распада урана-238.

Ксеноновая аномалия связана с тем, что тяжелый газ ксенон попадая в земную кору способен реагировать с химическими элементами.

Получение и применение благородных газов

Получение:

1. He, Ar — из природного газа, после снижения остальных компонентов
2. Ne — остаток после сжижения воздуха
3. Kr, Xe — селективная адсорбция воздуха углем

Применение:

1. He, Ar — создание инертной атмосферы в лаборатории и на производстве
2. Ne — как легкий, негорючий газ, охладитель, в дыхательной смеси для глубоководных работ
3. Ne, Kr, Xe — в разрядных лампах
4. Ar — наполнитель ламп накаливания
5. Rn — в медицине
6. XeF₂ — как лабораторный окислитель
7. Xe — в ракетном топливе нового поколения. Считается, что двигатели для межзвёздных путешествий будут работать на ксеноне

Соединения благородных газов. Короткоживущие ионы и клатраты

Соединения Ng можно разделить на три категории:

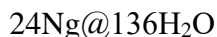
1. Короткоживущие ионы, содержащие Ng.

Существуют только в газовой фазе при пониженном давлении. Получены в разрядах при низком давлении и пониженной температуре. Самый известный элемент — катион HeH⁺ (получен в 1925 году). Обладает малой устойчивостью из-за малой поляризуемости, поэтому стремится к распаду с образованием He⁰. Эти соединения представляют факт того, что замкнутые оболочки инертных газов между собой взаимодействовать.

2. Клатраты Ng.

Устойчивы при нормальных условиях. Не содержат химической связи между атомами Ng и клатратной решеткой, кроме Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Клатраты построены по типу «гость-хозяин». Ng — гость, заключенный в решетку хозяина, не связанный с ним ковалентными связями. Клатраты Ng образуются с водой (Ar-Rn), гидрохиноном (Ar-Rn), фенолом (Xe, Rn), пара-хлорфенолом (Xe, Rn), толуолом (Rn). Сама запись таких соединений указывает на то, что это не обычные соединения:



Такая запись означает связь 24 Ng в 136 молекулах воды.

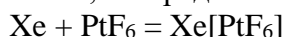
Гелий и неон слишком малы для того, чтобы какой-либо химический элемент мог построить клетку для их удержания.

Образование и устойчивость клатратов определяется комплементарностью гостя и хозяина. Для клатратов Ng комплементарность означает соответствие формы и размера полости каркаса хозяина размеру сферического атома Ng. Устойчивость в воде увеличивается в ряде Ar-Kr-Xe-Rn. Клатраты получают совместной кристаллизацией при высоком давлении.

3. Истинные химические соединения. Образованы в основном Xe с наиболее электроотрицательными элементами — F, O, реже (аномальные химические соединения) — N, Cl, C

Соединения благородных газов. Открытие химии Xe. Фториды Xe

Первое химическое соединение ксенона было обнаружено Бартлеттом. Он обратил внимание на то, что кислород окисляется фторидом платины с образованием пентафторида платины. Переход кислорода в однозарядный двухатомный катион, соответствует энергии 12.1 эВ, что соответствует первому потенциалу ионизации ксенона. Так, он предположил, что можно сделать соединение с ксеноном:



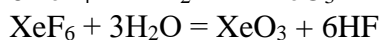
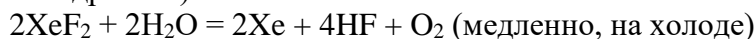
Так, было установлено, что валентность нулевой группы не ноль.

В 1964 году было установлено, что в присутствии фтора, в зависимости от условий, можно синтезировать фториды ксенона (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6). Эти соединения оказались устойчивыми при комнатной температуре. XeF_2 плавится без разложения при температуре 140 °C. Отрицательные значения ΔH указывают на то, что эти соединения стабильны.

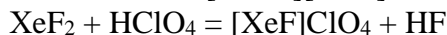
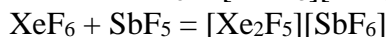
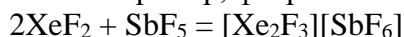
Таблица 24.3. Фториды ксенона

	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Т плавления, °C	140	117	49
ΔH^0 , кДж/моль	-109	-216	-294
D(Xe-F), пм	200	195	289
Молекулярная геометрия	линейная	квадратная	октаэдрическая

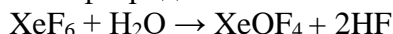
С увеличением степени окисления снижается длина связи, что соответствует ожидаемому снижению радиуса по мере увеличения С.О. Проблема фторидов ксенона заключается с их взаимодействием с водой (формально, можно рассматривать, как реакцию гидролиза):



Фторирующие агенты, окислители: $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$ возможно только в лаборатории. Строение всех фторидов ксенона всегда можно описать методом Гиллеспи. При приложении давления (200 ГПа) могут возникать ионности из-за изменения электронной плотности из $\text{XeF}_2 \rightarrow [\text{XeF}]^+ + \text{F}^-$. Комплекс $[\text{XeF}]^+$ относится к другому разделу химии, так как существуют как катионные, так и анионные комплексы. Например, фторкатион Хе:



Октофториды Хе:



Данная реакция с водой протекает не просто добавлением фторида ксенона в воду, обязательным условием является добавление в HF стехиометрического добавления воды, и уже в этот раствор добавляется XeF_6 .

Соединения благородных газов. Кислородные соединения Хе

Кислородные соединения ксенона обладают более сложными свойствами, чем фторидные соединения ксенона. Потому что два основных соединения являются термодинамически крайне неустойчивыми соединениями.

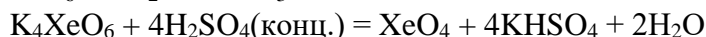
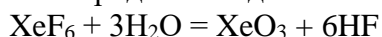
Оксиды ксенона очень взрывоопасные вещества:

XeO_3 — бесцветные кристаллы, не летуч, $\Delta H^0 = +402$ кДж/моль, $d(\text{Xe-O}) = 176$ пм. Взрывоопасен при высушивании кристаллов;

XeO_4 — светло-желтый газ, неустойчив, $\Delta H^0 = +642$ кДж/моль, $d(\text{Xe-O}) = 174$ пм. Взрывоопасен всегда.

Форму их молекул можно предсказать методом Гиллеспи, однако, при этом учитывается двойная связь между кислородом и ксеноном.

Кислородные соединения Хе очень легко получить:



Свойства:

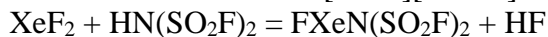
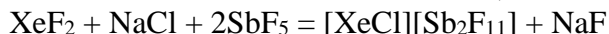
1. XeO_3 взаимодействует с разбавленными щелочами с образованием гидроксоксенатов:
2. $\text{XeO}_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{HXeO}_4]$ (производные кислоты с одним не ушедшим водородом, устойчивы в нейтральной среде и щелочной).
3. Производные ксеноновой кислоты плохо растворимы.

Соединения благородных газов. Другие соединения Хе

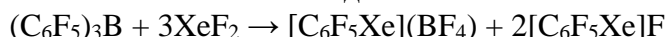
1. Соли Xe^{2+} :

$[\text{XeF}]\text{ClO}_4 + \text{HClO}_4(\text{конц.}) = \text{Xe}(\text{ClO}_4)_2 + \text{HF}$ (соль двухвалентного ксенона, в воде существовать не может, так как будет диспропорционировать)

2. Соединения со связью Хе-Cl, Хе-N:



3. Комплексные соединения:



Нелинейная молекула.

4. Соединения с d-металлами: $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$;
5. Комплексы Xe_2^+ : $\text{Xe}_2[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]$, длина связи Xe-Xe = 309 пм, парамагнитен, устойчив до -60°C ;
6. Гидриды Xe.

Соединения Kr, Rn

1. Для Kr известны только дифторид и его производные;
2. KrF_2 — белый, твёрдый, температура разложения около 25°C , $\Delta H^0 = +60$ кДж/моль;
3. Соединения Rn мало изучены. Rn — альфа-эмиттер, поэтому способен разлагать образуемые соединения, бесцветный и нелетучий.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

